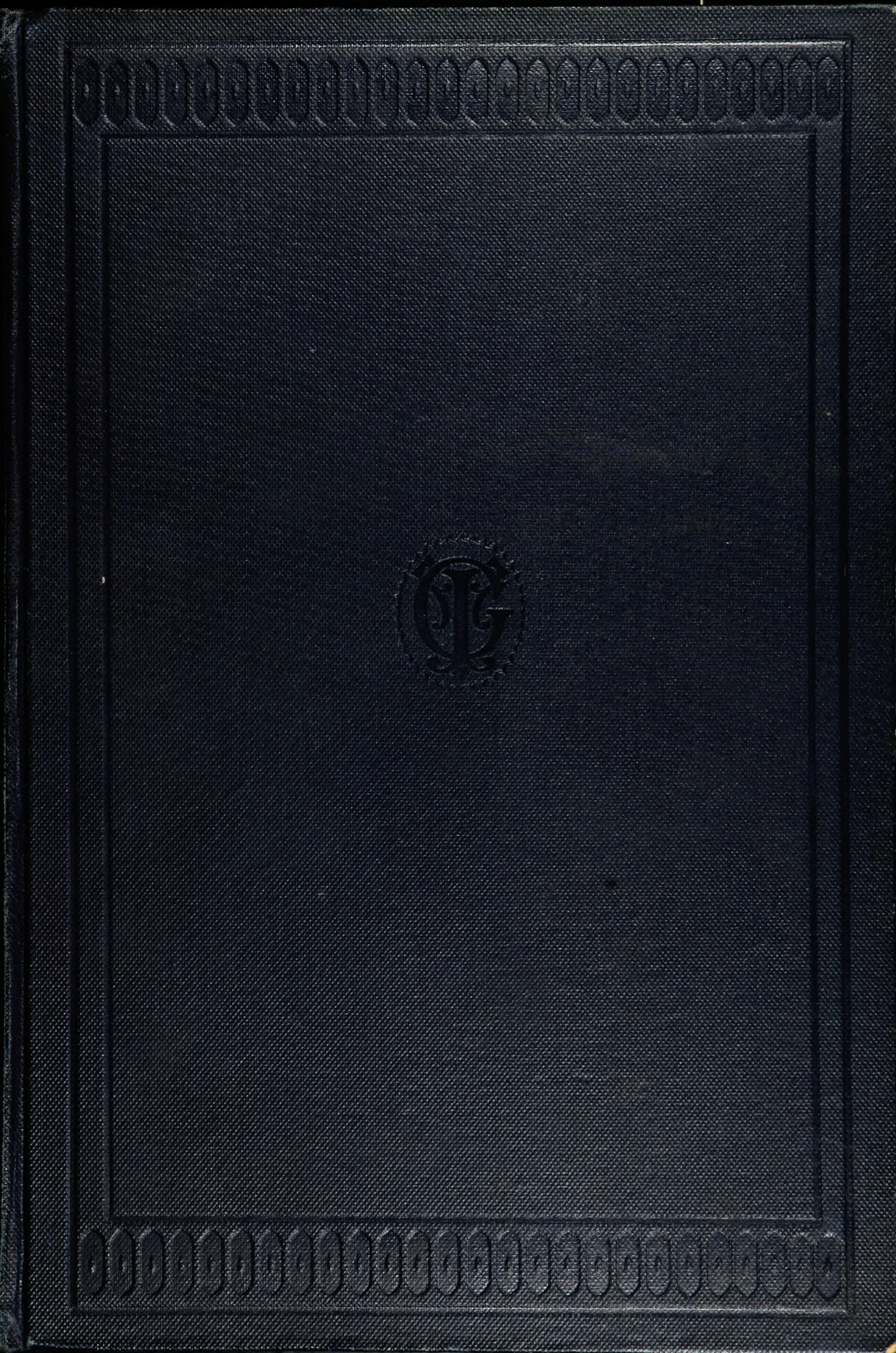
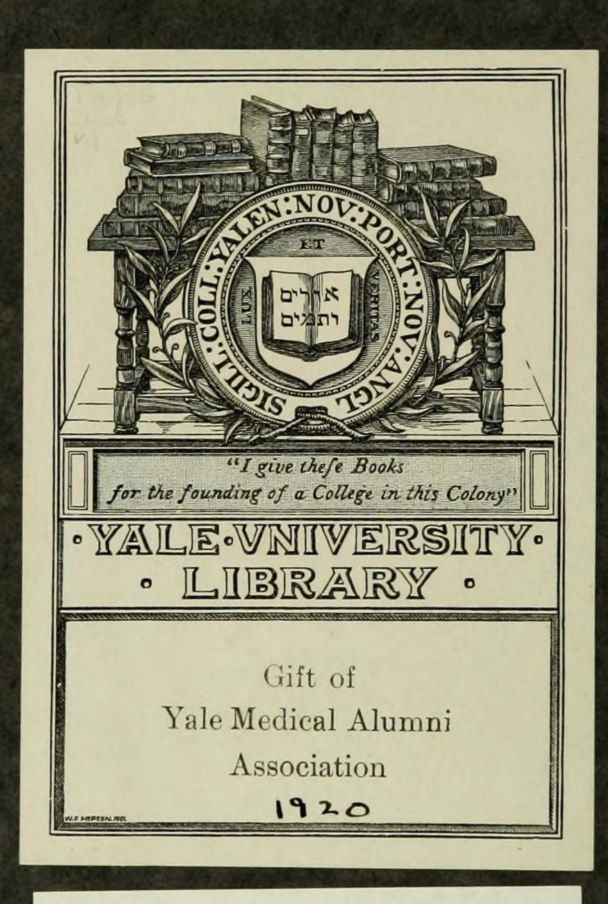



SIGILL:COLL:YALEN:NOV:PORT:NOV:ANGL
LUX ET VERITAS
אורים ותמים
"I give these Books for the founding of a College in this Colony"
•YALE•VNIVERSITY•
• LIBRARY •
Gift of
Yale Medical Alumni
Association
1920

Seiner Königlichen Hoheit

dem

Grossherzog Friedrich Franz IV. von Mecklenburg-Schwerin

dem

Hohen Protektor
der Zentralstelle für Balneologie

ehrfurchtsvoll gewidmet.

Handbuch

der

Balneologie, Medizinischen Klimatologie und Balneographie

Handbuch

der

Balneologie medizinischen Klimatologie und Balneographie

Herausgegeben im Auftrage der Zentralstelle für Balneologie

von

Wirkl. Geheimen Obermedizinalrat Prof. Dr. Dietrich

und

Dr. Kaminer

BAND I

Mit 89 Abbildungen und 1 Tafel

Leipzig 1916 / Georg Thieme

Mitarbeiter:

Prof. Dr. Alexander, Berlin — Dr. Alt, München — Dr. v. Aufschnaiter, Baden-Wien — Prof. Dr. Behring, Kiel — Dr. Berliner, Berlin — Prof. Dr. Blumreich, Berlin — Prof. Dr. Boruttau, Berlin — Prof. Dr. Bruck, Altona — Prof. Dr. Caspari, Berlin — Dr. Cattani, Luzern — Dr. David, Halle — Wirkl. Geh. Ob.-Med.-Rat Prof. Dr. Dietrich, Berlin — Dr. Dorno, Davos — Prof. Dr. Fleischmann, Berlin — Reg.-Rat Prof. Dr. Glax, Abbazia — Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Goldscheider, Berlin — Geh. San.-Rat Dr. Graeffner, Berlin — Prof. Dr. Grober, Jena — Dr. Grünhut, Wiesbaden — Dr. Häberlin, Wyk — Dr. Heim, Bonn — Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Heubner, Loschwitz — Prof. Dr. Hintz, Wiesbaden — Geh. Med.-Rat Prof. Dr. His, Berlin — Dr. Kassner, Berlin — Geh. Bergrat Prof. Dr. Keilhack, Berlin — Dr. Krogh, Kopenhagen — Dr. Laqueur, Berlin — Prof. Dr. Loewy, Berlin — Dr. Loewy, Marienbad — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Marckwald, Berlin — Dr. Martin, Nauheim — Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Matthes, Königsberg — Dr. Paul Mayer, Karlsbad — Prof. Dr. Merz, Berlin — Hofrat Prof. Dr. Hans Horst Meyer, Wien — Dr. Moszkowski, Berlin — Prof. Dr. Franz Müller, Berlin — Prof. Dr. Neuberg, Berlin — Hofrat Prof. Dr. v. Noorden, Frankfurt — Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Posner, Berlin — Prof. Dr. P. F. Richter, Berlin — Prof. Dr. Rosin, Berlin — Mar.-Generalarzt Prof. Dr. Ruge, Kiel — Geh. Med.-Rat Prof. Dr. A. Schmidt, Halle — Dr. Schütz, Marienbad-Wien — Priv.-Doz. Dr. Staeubli, St. Moritz — Prof. Dr. Strasser, Wien — Prof. Dr. Strauß, Berlin — Prof. Dr. Thiesing, Berlin — Prof. Dr. von Vámossy, Budapest — Prof. Dr. Vulpius, Heidelberg — Prof. Dr. Wiechowski, Prag — Prof. Dr. Winckler, Nenndorf — Med.-Rat Priv.-Doz. Dr. Zörkendörfer, Marienbad — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Zuntz, Berlin.

— —

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung.

Seit altersher hat die Balneo- und Klimatotherapie bei der Behandlung von krankhaften Zuständen eine Rolle gespielt, wenngleich ihre wissenschaftliche Stellung als besondere Behandlungsweise eine wenig geachtete war. Dem Praktiker war sie stets eine unentbehrliche Behandlungsform, da er sich immer und mit Recht auf den Erfolg berufen und verlassen konnte. Nicht, daß man es unversucht gelassen hätte, zu begründen, was durch die Erfahrung täglich neu bewiesen wurde, aber Analyse und Experimente versagten. Dies lag nicht an Versuchern und Versuchen, es lag an dem Stand der Wissenschaft. Dem wachsenden Verstehen folgte allmählich das wachsende Bedürfnis nach Erklären; Chemie und Physik, Meteorologie und Geologie wurden mit der Zeit der Balneologie zu unentbehrlichen Bundesgenossen; sie errichteten ihr langsam ein Fundament, stark genug, ein hohes und stolzes Gebäude zu tragen. Aber erst von dem Zeitpunkte an, wo unsere allgemeinen naturwissenschaftlichen Kenntnisse sich in ungeahnter Weise erweitert hatten, und wo die ärztlichen Untersuchungsmethoden zu gleich ungeahnter Feinheit ausgebildet worden waren, konnte die Balneologie und medizinische Klimatologie die Anerkennung ihrer wissenschaftlichen Berechtigung durch Experiment und Theorie erlangen.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß die wissenschaftliche Ergründung der balneologischen und klimatologischen Heilwirkungen die bedeutendste Förderung in den letzten drei Jahrzehnten in Deutschland und in Oesterreich erfahren haben. Das deutsche und österreichische Bäderbuch bilden gewissermaßen auf dem Siegeszuge der neuen Wissenschaft in diesen beiden Ländern die bedeutendsten Etappen. Sie geben mit außerordentlicher Sachkenntnis und Gründlichkeit einwandfreie Uebersichten über den Quellenreichtum und die klimatischen Schätze beider verbündeten Länder. Versuche ähnlicher Art in andern Ländern sind niemals auch nur in annähernd gleicher Weise gelungen.

Das deutsche Bäderbuch, das dem österreischen zum Vorbild wurde, ist mehr geworden als eine Zusammenstellung der balneologischen und klimatologischen Heilfaktoren Deutschlands und eine Sammlung von Quellenanalysen. Es hat die Aufmerksamkeit der forschenden Welt und der Regierungen auf den großen Reichtum gelenkt, den die Natur dem deutschen Reiche geschenkt hat und der die Quelle immer neuen Reichtums sein muß, wenn er richtig verwertet und verwaltet wird.

Dann ist unter dem Protektorat Seiner Königlichen Hoheit des Großherzogs Friedrich-Franz von Mecklenburg-Schwerin die Zentralstelle für Balneologie entstanden, eine Organisation, die mit Hilfe der ihr angeschlossenen Forschungs-Institute Deutschlands und Oesterreichs den Weg gezeigt hat, um der Balneologie und Klimatologie die wissenschaftliche Stellung zu schaffen, die ihr gebührt, und ihrer Anwendung ein immer größeres Betätigungsfeld zu erschließen.

Dem Wunsche nach einem umfassenden Handbuch der Balneologie folgte aus dem Kreise der Zentralstelle schnell der Plan des Buches, schnell auch die Ausführung dieses Planes.

Wissenschaftliche Lehrbücher der Balneologie und der medizinischen Klimatologie sind im Laufe der letzten dreißig Jahre nicht in allzu zahlreicher Weise veröffentlicht worden. Sie sind alle von Aerzten verfaßt gewesen, die, wenn sie auch in ihrem Spezialfach besonders tüchtig und erfahren waren, in den Hilfswissenschaften der Balneologie nicht die gleichen Kenntnisse aufweisen konnten. Diesem Uebelstande will das neue „Handbuch" steuern. Für die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Balneologie, die Geologie, Physik, Chemie und Meteorologie sind namhafte Sonderforscher gewonnen worden, die durch ihre sachverständigen Darlegungen des naturwissenschaftlich Anerkannten die nützliche Grundlage abgeben für das ärztlich-wissenschaftlich zu Erkennende. Und für die Bearbeitung der einzelnen ärztlichen Sondergebiete haben sich Forscher zur Mitarbeit bereitgefunden, die nicht nur durch ihre bisherige wissenschaftliche Tätigkeit die Hoffnung auf eine mustergültige Darstellung des bis jetzt Erforschten rechtfertigen, sondern auch Ausblicke auf neue bisher ungegangene Wege erhoffen lassen.

Das ganze Handbuch wird in sechs Bände zerfallen. Der erste Band, dem diese Einleitung vorausgeschickt ist, behandelt die allgemeinen naturwissenschaftlichen Grundlagen der Balneologie und der Klimatologie: die Geologie, die Chemie der Quellen, der Moore und Mineralschlamme, die Physik des Klimas und die Physik der Strahlung. Die zweite, die balneo-

physiologische Abteilung wird die Physiologie der innerlichen und äußerlichen Anwendung der Wässer zum Gegenstande haben. Die dritte Abteilung wird der allgemeinen und speziellen Klimato-Physiologie und der Physiologie der Strahlung, die vierte der allgemeinen Therapie der Kurorte, die fünfte der besonderen Balneo-Klimatotherapie, endlich die sechste Abteilung der Kurorthygiene und der Balneographie gewidmet sein.

Die Herausgeber, die von dem Kuratorium der Zentralstelle mit der Redaktion des Handbuches beauftragt worden sind, geben sich der Erwartung hin, daß die folgenden fünf Bände die gleiche wissenschaftliche Höhe erreichen werden, die den ersten Band kennzeichnet.

Möge das Buch, dessen Widmung der hohe Protektor der Zentralstelle huldvollst anzunehmen geruht hat, sein Ziel erreichen, — dem Forscher und dem Praktiker ein unentbehrliches Nachschlagewerk zu werden.

Im August 1916.

E. Dietrich. S. Kaminer.

Abriß der Balneologiegeschichte.

Von Dr. med. **Alfred Martin** (Bad-Nauheim).

Die Geschichte der Balneologie beschäftigt sich an erster Stelle mit dem Gebrauch natürlicher Quellen zum Baden und zum Trinken, ursprünglich im Naturzustande, aber mit zunehmender Kultur unter fortschreitender Zuhilfenahme der Kunst des Menschen. Die Flüsse haben in der Krankheitsheilung eine vorübergehende und untergeordnete Rolle gespielt, und auch das Meer genoß nur zeitweise einen Ruf.

Verhältnismäßig häufig finden wir in der Geschichte der Kurorte die Angabe, daß das Heilwasser zuerst von kranken Tieren aufgesucht wurde. Das veranlaßte den Menschen dort zu gleichem Tun. Andere zeigten ihre Heilkraft, als zufällig Kranke sich ihrer bedienten und unerwartet gesund wurden, oft plötzlich beim ersten Gebrauch. So entstanden häufig Wunderbrunnen, die nicht selten gewöhnliches Quellwasser führten, ein Beispiel von der Wirkung, ja Massenwirkung der Suggestion auf die erkrankte Menschheit. Hierher gehören die Brunnen und Flüsse der Kultorte, die durch die heilige Stätte oder das bei ihnen gelegene Heiligtum zum Heilquell und Heilfluß wurden. Umgekehrt errichtete man Kultstätten an echten Heilbrunnen um dieser willen.

Im übrigen benutzte man — einzelne mied man allerdings gerade deswegen — die Quellen, die durch irgend etwas auffielen, ihre große Kälte, ihre Wärme, die Dämpfe und Gase, zeitweiliges Aufwallen, Geruch, Farbe und durch ihre Abscheidungen, den Quellsinter, wobei die Heilanzeigen oft sehr unklare waren. Die Erfahrung gab dann die Lehrmeisterin ab, die verschiedenen Krankheiten den geeigneten Quellen zuzuordnen, häufig getrübt durch mystische Vorstellungen beim Volke, durch Theorien seitens der Ärzte.

Die ältere Geschichte der Balneologie gründet sich zu einem kleinen Teil auf den Mitteilungen der Schriftsteller, die älteste überhaupt nicht. Erst unter Heranziehung der archäologischen Forschung entsteht ein Bild, das nahezu der Wirklichkeit entsprechen wird. Vorhandene Reste von Gebäuden, Quellfassungen, kleinere Funde, vor allem solche mit Inschriften, die Itinerarien, auch einige bildliche Darstellungen geben uns mehr Auskunft als die gesamte Literatur.

Ich verzichte deshalb auf eine Zusammenstellung von Zitaten der Schriftsteller, die den älteren angezogen sind*). Eine Wiedergabe des Gesamtbildes unter Benutzung der Stellen

*) Harless[1]), weniger gut Vetter[2]) und von Harless berichtigt. Mellon[3]) ergänzt Landerer (Beschreibung der Heilquellen Griechenlands. Nürnberg 1843). Eine große, nicht

aus allen in Betracht kommenden Gebieten der Wissenschaft scheint mir zeitgemäßer zu sein. Dabei übergehe ich den Gebrauch des gewöhnlichen kalten und warmen Wassers, von Dampf und Heißluft zu Reinigungs-, Vergnügungs-, Kult- und Heilzwecken, was eigentlich selbstverständlich ist, von den Balneologen aber nicht immer durchgeführt wurde. Und da nicht eine Geschichte der einzelnen Heilquellen, sondern der Balneologie geboten werden soll, bleibt manche lokale, wenn auch noch so interessante Tatsache unberücksichtigt.

Die wenigen Angaben über den Gebrauch der Heilquellen bei den asaitischen und afrikanischen Kulturvölkern übergehe ich, das Bad spielt bei ihnen mehr eine hygienisch-religiöse als heilende Rolle*). Von den Völkern Europas kommen Griechen, Römer und Kelten für uns in Betracht.

In

Griechenland

war im allgemeinen der Gebrauch der natürlich warmen Bäder und Mineralquellen, selbst in der Blütezeit und bis auf den Untergang seiner Freiheit, weniger beliebt und volkstümlich, als er in Italien schon in sehr alter Zeit, und dann besonders in Rom in der späteren Periode der Republik, wie noch viel mehr in der Kaiserzeit geworden war, und wie er auch in dieser späteren Zeit in Griechenland selbst und in Kleinasien unter der römischen Herrschaft durch das Beispiel und die Einrichtungen der Eroberer geworden ist. Das Volk wird, wie immer und wie an anderen Orten, wo es Heilquellen in der Nähe hatte, diese auch in grober Weise benutzt haben.

Selbst Hippokrates war nichts weniger als ein Freund oder Lobredner der Mineralwasser, über die er sogar ein unzweideutig ungünstiges Urteil ausspricht. In seinem Buche de aeribus, aquis, et regionibus s. locis, da, wo er von verschiedenen Wassern zum Trinkgebrauche spricht, sagt er ausdrücklich: „Salzige, harte und austrocknende Wasser sind im allgemeinen ungesund. Indessen gibt es doch einzelne Naturen und Krankheiten, welchen solche Wasser nützlich sein können". Vorher aber heißt es in näherem Bezug auf Mineralquellen: „Schwer verträglich müssen auch die aus Felsen entspringenden Quellwasser sein, auch die Thermen, da wo Eisen vorkommt, oder Kupfer, oder Silber, Gold, oder Schwefel, Alaun, Asphalt oder Nitrum (Natron). Aus Erden (oder Felsarten) solchen Gehaltes kommen keine guten Wasser hervor, sondern austrocknende und erhitzende, die schwer wieder mit dem Harn weggehen und den Stuhlgang verstopfen". Und im 16. Abschnitt heißt es: „Die Leute, die von salzigen Quellwassern sagen, sie gingen durch den Stuhl leicht wieder weg und beförderten denselben, lügen aus Unwissenheit; denn diese Wasser sind vielmehr der Stuhlausleerung höchst entgegen und verstopfen den Unterleib, weil sie trocknend und unverdaulich sind". Nur eine einzige Stelle in Hippokrates Büchern — und deren Echtheit wird noch angezweifelt — erwähnt eine Mineraltherme mit Namen, die warmen Bäder auf der Insel Melos, und der Kranke, der dahin kam, starb an Wassersucht.

Die uns überkommenen Schriften griechischer Naturforscher und Ärzte aus der nachhippokratischen Zeit bis auf die Zeit des Asklepiades und des Celsus schweigen über Mineralbäder. Aristoteles, der große Reisen unternommen hatte, erwähnt nichts vom Gebrauche einer Mineralquelle. Er kennt warme und kalte Quellen, sie fallen ihm durch ihre wunderbaren Eigenschaften auf. Heilwirkungen erwähnt er mit keiner

immer glücklich geordnete Stoffsammlung bringt Lersch[1]). Die Literatur der Alten über Quellen, auch der warmen und mineralischen, findet man bei Ukert[2]) Seite 20—41.

*) Über die Heilbäder der Juden siehe Harless[3]) Seite 54, 55, 289 ff. u. 321.

Silbe. So geht es weiter bei den Naturforschern bis an den Anfang unserer Zeitrechnung.

Von einem Historiker, einem Zeitgenossen des Hippokrates, Herodot, erfahren wir, daß die warmen Quellen bei Thermopylae unter den Anwohnern in Gebrauch waren und die Thessaler sie in dem bekannten Treffen in den Engpaß leiteten, um dem Feinde den Durchmarsch zu erschweren.

Daß von keinem anderen griechischen Schriftsteller vorchristlicher Zeit, weder von einem Historiker (nur den kurz vor Christus lebenden Diodor von Sizilien ausgenommen, bei dem sich einige Nachrichten über die Thermen auf den Liparischen Inseln finden), noch von Philosophen und Physikern — selbst bei Plato findet sich nicht einmal der Name einer Heilquelle — solcher Quellen oder Bäder irgend eine Erwähnung geschieht, kann zum Beweis dienen, daß ihr Gebrauch nichts weniger als volkstümlich und eben so wenig unter den Vornehmen und Reichen sonderlich beliebt, als von den Ärzten, die sich in der Mehrheit um diese Kurmittel gar nicht kümmern mochten, begünstigt und empfohlen war.

Ich bin in der Darstellung zumeist Harless[1]) gefolgt, im großen und ganzen ist sie richtig, in Einzelheiten aber übertrieben. Selbst für die römische Zeit zweifelt er an der Herstellung ansehnlicher und dem Badeluxus der Imperatoren mehr entsprechender Gebäude an den Heilquellen, weil weder Strabo und Pausanias, noch Vitruv, noch sonst ein gleichzeitiger Schriftsteller dergleichen stattliche Gebäude und bequeme Einrichtungen an den Heilquellen des griechischen Kontinents und der Inseln erwähnen. Die Archäologie belehrt uns eines anderen, und Harless selbst betont bei der Schilderung des älteren italischen Badewesens einen weitgehenden Einfluß von seiten Griechenlands.

Daß die Thermen dem Herakles geweiht waren, spricht für ihre Bewertung, und sie wurden zu Bädern benutzt. Aristophanes läßt in den Wolken den Adikologos fragen: „Hast du je andere Heraklesbäder gesehen als warme?“[2])

Ich habe den Eindruck gewonnen, daß bei den Griechen der Quellkult im Vordergrunde stand, die objektive Heilkraft der Quelle Nebensache war, im Gegensatz zu den praktischen Römern, wo umgekehrt an den Heilquellen nur ein Kult stattfand. Daß man Heilquellen als Orakelquellen gebrauchte, die Heilkraft nicht ausnutzte, spricht dafür, und die in den Asklepieien bewirkten Heilungen zeigen, daß hier die Gottheit, nicht die Natur gewaltet hatte*). Darum war es ganz gleichgültig, ob eine dabei benutzte Quelle warm oder kalt, von einfachem oder mineralischem Wasser war.

In den Berichten ist von einer Anwendung des Wassers nirgends die Rede; man wusch sich nur, ehe man den Götterspruch vernahm. Von dem Brunnen des Asklepios zu Pergamon sagt aber Aristides: „Selbst der Stumme erhält seine Sprache wieder, wenn er davon trinkt, wie diejenigen, welche das Wasser trinken, zu weissagen pflegen“[3]). Im Asklepieion auf Kos befindet sich eine Brunnenanlage, die jedenfalls sehr alt ist, in welcher schon in früher Zeit das (nicht mineralische) Wasser der Burinnaquelle gefaßt war[4]). Ein Hauptgebäude im Asklepieion zu Epidauros ist ein Rundbau, die Tholos des Polyklet. Vom Unterbau sind drei konzentrische Mauern vorhanden, die äußere trug eine Säulenreihe von 26 dorischen Säulen, die zweite war für die Cellawand bestimmt, die dritte trug eine innere Säulenreihe von 14 korinthischen Säulen (vgl. damit Abb. 1). Drei weitere Ringmauern im Innern, die durch unregelmäßige Verbindungen eine Art Labyrinth darstellen, sollen für die Regelung des Abflusses der in der Mitte entspringenden Quelle gedient haben, doch ist eine solche bis jetzt nicht nachgewiesen[5]). Herrlich gibt dem Gebäude dagegen eine andere Bestimmung. Er stellt

*) Solche Berichte aus dem Hieron des Asklepios in Epidauros bei Guhl und Koner[6]) Seite 148—151, von der Tiberinsel bei Sprengel-Rosenbaum[7]) Seite 152—154.

auch, daß die beiden den Talgrund durchziehenden, meist wasserlosen Bäche für die Versorgung des Heiligtums mit Wasser nie genügt und die Anlage großer Zisternen nötig gemacht habe[14]. Meyer-Steinegg schließt sich ihm an[15], und doch sagen beide, daß einstmals bewaldete Berge das enge Tal einfaßten. Damit waren natürlich in alter Zeit die Wasserverhältnisse wesentlich andere, und die Tholos wird wohl im Innern ihre mit Abholzung des Waldes versiegte Quelle gehabt haben. Damit wird das, was die Genannten und Harless[1] über die weniger guten hygienischen Verhältnisse und das Klima von Epidaurus sagen, hinfällig. Wichtig scheint mir eine Angabe Meyer-Steineggs[15], daß im Asklepieion auf Kos die dortige Kohlensäure-, Eisen und etwas Schwefel enthaltende Kokkinoneroquelle in älterer griechischer Zeit bestimmt nicht gebraucht wurde. Aus dem Vorhandensein mineralischer Quellen bei den Asklepieien darf deshalb nicht auf ihre Verwendung zu Heilzwecken geschlossen werden.

Außer den größeren Heiligtümern des Asklepios, bei denen sich förmliche Krankenanstalten befanden, gab es andere, kleinere an Quellen. Pausanias berichtet, daß fünfzig Stadien von Olympia ein Flecken Herakleia in Elis und dabei der Fluß Kytheros liegt. Eine Quelle ergießt sich in den Fluß, und ein Hieron der Nymphen ist an der Quelle. Jede der Nymphen hat ihren Namen, Kalliphaeia, Synallaxis und Pegaia, die auch gemeinsam den Beinamen der Heilnymphen führen. Wer sich in der Quelle wäscht, wird von allerlei Leiden und Schmerzen geheilt[2].



Abb. 1. Griechisches Vasenbild eines Quellheiligtums. Aus Daremberg und Saglio[4].

Solch kleines Quellheiligtum sehen wir auf Abb. 1 dargestellt. Das Wasser ergießt sich aus zwei Speiern in Tierkopfgestalt in das Becken, in dem Statuen liegen, die wir als Weihgeschenke auffassen müssen. Auch 2 Tafeln sind im Heiligtum aufgehängt, die eine mit einer dreizeiligen Inschrift neben einer Zeichnung ist festgenagelt, die andere bringt das Bild einer menschlichen Gestalt, deren linker Arm besonders hervorgehoben ist. Es sind Weihtafeln*), welche in Bild und Wort von der Heilung erkrankter Körperteile reden.

In dem dargestellten Wasserbecken wird man kaum gebadet, höchstens sich dort gewaschen haben. Es sieht eher wie ein Reservoir aus, aus dem das Wasser in die Bäder geleitet wurde, und da komme ich zu der Frage, wie die Griechen die Heilquellen gebrauchten.

In der angeführten Stelle wäscht man sich in der Quelle des Hierons von Herakleia. Aus Sudhoffs Studien zum antiken (nicht Heil-) Badewesen[10] geht hervor, daß eine Badewanne in unserem Sinne weder bekannt geworden, noch auf Bildern dargestellt ist. Die Badewannen zeigen hinten einen Sitz, im vorderen Boden eine Aushöhlung für das Wasser zum Waschen der Füße. Nach den gleichen Grundsätzen finden wir Reinigungsräume eingerichtet, nicht nur in Griechenland, sondern weiter zurück, im alten Babylon[11]. Mit Ausnahme des Fußbades ist alles für die Waschung und die Übergießung zugeschnitten. Auch zeigen die Vasen- und Schalendarstellungen Sudhoffs[10] Duschen aus Wasserspeiern in Form von Tierköpfen.

*) Über die Dankopfer der Kranken, besonders die Weihtafeln, siehe Sprengel-Rosenbaum[3] Seite 151 ff. und Saglio[4].

Vielleicht war diese Benutzungsart auch bei den Heilbädern bevorzugt. Eine Münze des alten von den Karthagern zerstörten[1]) Himera auf Sizilien, dessen berühmte Therme nach dem Mythos die Nymphen dem Herakles entspringen ließen[2]), zeigt diesen, wie er die Dusche gegen ein Leiden der linken Schulter gebraucht. Auch hier findet sich wieder ein Löwenkopf als Wasserspeier. Herakles' Füße sind nicht sichtbar, er muß also in einem Becken stehen. (Abb. 2.) Noch deutlicher ist dies auf einer zweiten Münze von Himera dargestellt, die Caryophilus nach Goltz abbildet[12]). (Abb. 3.) Allerdings scheint sich der Zeichner nicht ganz an das Original gehalten zu haben, denn der ganze Vorderteil eines Löwen als Wasserspeier ist mir sonst nicht bekannt geworden. Neben der Quelle steht ein Altar, auf dem ein Opfer dargebracht wird. So stellte Himera selbst den Gebrauch seiner Therme dar.*)



Abb. 2. Münze von Himera. Aus Daremberg und Saglio[4]).

Wichtig scheint mir auch in dieser Beziehung ein Ausgrabungsbericht der Badeanstalten bei den Thermen von Aedepsos auf Euböa, den die „Vossische Zeitung“[13]) nach der griechischen archäologischen Zeitung brachte. Sie hießen im Altertum Heraklesbäder, sind die heißesten von ganz Griechenland, zeigen gewaltige Sinterbildungen und waren zu Strabos und Plinius' Zeiten, auch vorher schon in großem Rufe als Heilquellen, zählten überhaupt zu den berühmtesten des Altertums[1]). Unter dem Sinter fand man das alte Badehaus.

Es ist eine Art Rundbau, dessen Vorderraum, durch Säulen hervorgehoben und durch Statuen der Heilgötter geziert, als Wartezimmer gedeutet wird. Der eigentliche Baderaum, ich folge dem Bericht, zeigt keine vertieften Bassins, jedenfalls ein Zeichen, daß man in beweglichen, wohl hölzernen Badewannen badete; der Ort wurde durch zwei von oben kommende Röhren bezeichnet, die das heiße Quellwasser und abgekühltes zur beliebigen Mischung herbeiführten. Das Wasser wurde über dem Baderaum in dem besonders fest konstruierten Obergeschoß aufbewahrt, wohin es leicht geleitet werden konnte, da die Quelle selbst ziemlich hoch gelegen war. Der Baderaum war, wie gewöhnlich, kuppelförmig gestaltet und oben bei der Luft- und Lichtöffnung mit einer Glasscheibe versehen, die, je nach Wunsch, um die Hitze des Raumes zu verstärken oder zu verringern, heruntergelassen oder heraufgezogen werden konnte. Das ganze Badeetablissement diente aber nur für die feinere Welt, es gab ein zweites Bad, wo mehr Masseneinrichtungen getroffen waren. Der Wartesaal war mit vielen Skulpturen ausgeschmückt, teilweise mit Widmungen von Patienten oder von dem Vorstand der Badeverwaltung, dem kaiserlichen Hause geweiht, darunter eine Statue des Antinous. Beiläufig sei bemerkt, daß man zur Vermehrung des Zuflusses Dynamitsprengungen vornahm und infolgedessen die Quelle ausblieb.



Abb. 3. Münze von Himera. Nach Goltz aus Caryophilus[12]).

Es handelt sich nach meiner Meinung um eine Anlage, die neben einem geschmückten Vorraum aus einem Badehause bestand, in dessen oberem Stockwerk sich der Abkühlungsbehälter befand, von dem aus Röhrenleitungen in den eigentlichen Baderaum führten, die dort frei endigten und — selbst noch in römischer Zeit — das Wasser entweder in Olas gossen, wie sie im Bad bei den Thermopylen erwähnt werden, oder als Duschen über die Kranken fallen ließen, welche vielleicht bei längerem

*) Nachtrag bei der Korrektur. Cabanès, Moeurs intimes du passé, 2. série, la vie aux bains, 2. édition, Paris, bildet Seite 4 die Münze von Himera aus dem Cabinet des Médailles der Nationalbibliothek in Paris ab. Es ist die in unserer Abb. 2 wiedergegebene.

Gebrauch sich eines kleinen Schemels bedienten, wie ihn Sudhoff[19]) aus dem Badegemach des Tempels der Geburtsgöttin Aphaia auf der Insel Aegina abbildet.

In der Nähe der Quellen befindet sich eine ziemlich wohlerhaltene, aus Bruch- und Backsteinen gebaute Grotte. Sie besteht aus fünf Abteilungen, deren jede einen besonderen Eingang hat, und die mit einem in der Mitte befindlichen Hofe in Verbindung stehen. Wahrscheinlich wurde die Therme von der Höhe in die Höhle geleitet, die Wasserleitung ist noch zu erkennen. Heute ist sie ein Schwitzbad, die dem Boden entströmende Hitze gibt den Heilfaktor ab[16]).

Aedepsos hatte schon Sulla zu seiner Herstellung benutzt, und im Zeitalter Plutarchs war es zu einem großartigen Luxusbad geworden, dessen Interessen die vornehmen Griechen unter Umständen geradezu leidenschaftlich beschäftigen konnten. Es vertrat in der Kaiserzeit für Achaja etwa die Stelle, die Baja für Italien einnahm, nur daß der gesellschaftliche Ton in Aedepsos keineswegs den Charakter jener ausgesuchten schwelgerischen Üppigkeit und jener frivolen Leichtfertigkeit im Verkehr beider Geschlechter trug, wie in dem italischen Badeort. Im Gegenteil zog der gebildete Grieche in seinem Aedepsos doch die anständigen Vergnügungen vor und gefiel sich namentlich im Genuß einer angenehmen Geselligkeit und in dem bequemen, geistig anregenden, witzbelebten Umgang mit seiner gebildeten Umgebung. Plutarch schildert mit großem Behagen seinen Verkehr in Aedepsos mit seinen damaligen Kurgenossen, mit einem Polykrates, mit Symmachos von Nikopolis, mit dem Arzte Zeno, mit seinem Schwager Kraton und seinem Bruder Lamprias und namentlich mit dem allgemein beliebten, reichen und liebenswürdigen Sophisten Kallistratos, der in Aedepsos regelmäßig seine Sommerfrische zu halten pflegte und sich darin gefiel, mit altattischer Freigebigkeit ein großes Publikum gastlich zu bewirten und zu geistreicher Unterhaltung anzuregen[17]).

Die Thermen von Thermopylae bezeichnet Herodot als Warmbäder. Über denselben, sagt er, sei ein dem Herakles geweihter Altar gewesen. Herodes Atticus errichtete (im 2. Jahrhundert n. Chr.) Badehäuser für Kranke*), und Pausanias sagt, daß die Weiber dort nur das Wasser zum Baden gebraucht hätten, welches als das am meisten himmelblaue — Gasis gibt es (1909) als ein tiefblaues schwefelhaltiges Salzwasser an[2]) —, in besondere „Olas" geleitet worden sei[1]).

Harless bezeichnet die Olas als Badetröge[1]); ob die Töpfe zum Baden oder Abkühlen des Wassers benutzt worden, möchte ich lieber unentschieden lassen.

Die griechische Gebrauchsart der Heilbäder ist wohl durch die hohe Temperatur der Quellen beeinflußt worden. Die Römer haben als bessere Techniker, wie bei den Thermen von Aedepsos, Kühlanlagen größerer Art geschaffen, der Grieche begnügte sich mit Waschungen und Übergießungen, zu denen auch die Dusche gehört, bei denen eine höhere Temperatur eher anwendbar war. Wo man doch in der heißen Quelle saß, war es Sitte, sich im oder nach dem Bad, das ja nur ganz kurz sein konnte, mit kaltem Wasser zu begießen oder darauf, wo Gelegenheit war, im Meere zu baden.

Von den Schwefelthermen bei Methana oder Methone an der Westküste des Peloponnes, nahe bei dem alten Troezene, bemerkt Pausanias, daß sie mit einem großen Hitzegrad fließen und sehr salzig seien. Da kein kaltes süßes Wasser in der Nähe zu haben sei, so könnten auch die in dieser Quelle sich Badenden nicht mit solchem begossen werden und müßten also der zu großen Wärme desselben sich aussetzen, indem sie auch nicht wagen dürften, sich nachher durch ein Bad im Meer abzukühlen, weil dieses voll von Seehunden und anderen Tieren sei[1]).

Von der Gebrauchsart der übrigen griechischen Heilquellen, die namentlich Harless[1]) mit Angabe der Literatur genau beschreibt, wissen wir wenig. Eine größere Rolle spielten sie meist erst in römischer Zeit, wo auch die Asklepieien erneuten Ruf erhielten und anscheinend mit Mineral- oder Thermalwasser versorgt wurden. Die Geschichte der griechischen Heilquellen bedarf einer gründlichen Neubearbeitung.

*) Nach Hertzberg (S. 388) ließ Herodes die Thermen in schöne marmorne Bassins zum Gebrauch für die Kranken der benachbarten Landschaften fassen. Nach S. 216 waren es zwei Bassins, eins für Männer und eins für Frauen[1]).

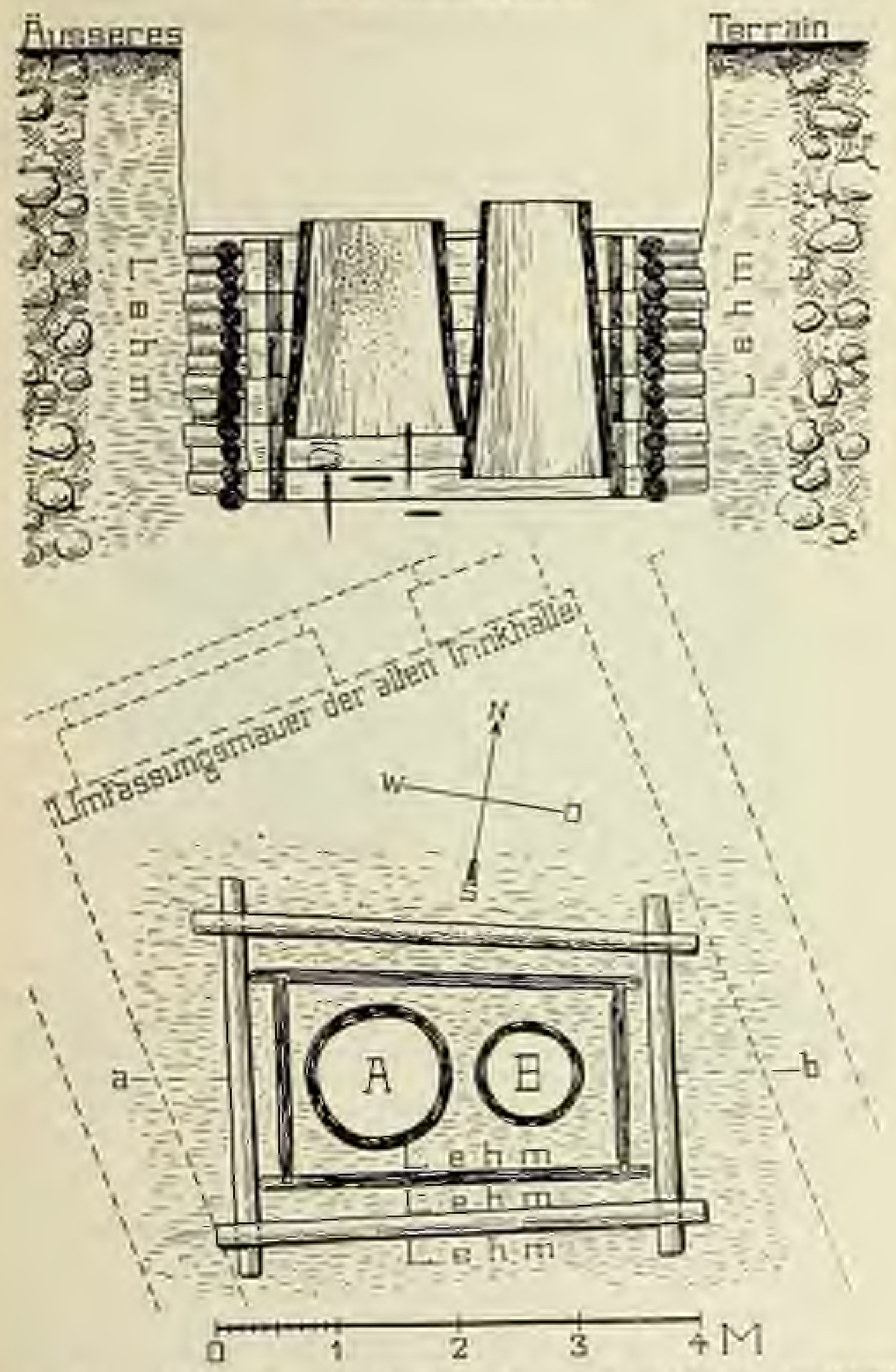


Abb. 4. Bronzezeitliche Quellfassung von St. Moritz. Querschnitt und Grundriß. Aus Heierli.

um die manchmal schroff gegenüberstehenden Angaben und Ansichten — die ich nur streifen konnte — zu beseitigen.

Vom Badewesen der

Kelten

sind uns nur wenige Reste aus vorrömischer Zeit überkommen. Der starke Heilquellenkultus in römischer Zeit, der uns zunächst durch Inschriften bezeugt ist, spricht für einen ausgiebigen Gebrauch der Heilwasser. Seit Greppo[22]) haben sich u. a. Becker[46]), Rodet (in einer Arbeit über den Thermenkultus in Gallien)[23]), Naegeli-Akerblom[23]), Bonnard (La Gaule thermale)[22]) und Höfler[22]) mit ihm



Abb. 5. Bronzezeitliche Quellfassung von St. Moritz. Modell. Aus Heierli[11]).

beschäftigt. Durch sie haben wir Kenntnis von zahlreichen von den Kelten benutzten Quellen bekommen. Gewöhnlich wird auf dem Votivsteine der römische Gott mit einem keltischen Beinamen oder neben dem römischen Gott der keltische genannt. Die Quellgötter müssen also schon vor der römischen Besetzung ihren Einfluß ausgeübt haben. Heute noch führt ein Teil der französischen Thermenorte seinen Namen nach keltischen Quellgottheiten. Die Thermen standen in besonderem Ansehen, und massenhaft wurden andere Quellen als Heilwasser benutzt.

Noch im 4. Jahrhundert besingt unter Bezug darauf Ausonius, Sohn des Leibarztes Valentinians I., die seiner Vaterstadt Bordeaux heilige Quelle:

„Heil Dir, o Quell, dessen Herkunft uns unbekannt, heilig, wohltätig, unversiegbar, hell wie Kristall, azurfarben, der du im Schatten murmelst.

Heil Dir, Genius der Stadt, der uns heilkräftigen Trank spendet, o Divona der Kelten, Quell, der du zu den Göttern gezählt wirst[23]).“

Wie bei den Griechen stand bei den Kelten der Kult im Vordergrunde. Nicht die Qualität des Quellwassers, sondern der lokale Kult der Quelle, sagt Höfler[22])

der Lokalheros, in welchem sich der Segen und die Kraft des Lebenselementes verkörpert hatte, die Dämonen abwehrende Reinigung durch das Wasser und den Wasserheiligen waren und blieben das Maßgebende.

In einer heute noch berühmten Kult-, früheren Heilquelle am Osthange des Mont Auxois bei Alesia (Burgund) wurden bronzene Votivtafeln und ein Wickelkind mit eigentümlicher Umschnürung (Abb. 4 bei Höfler) gefunden. In Ax-Les Thermes (Ariège) entdeckte man Überreste roher Steinarbeit mit Baumstämmen und Haselnüssen (Opfergaben). In Mont-Dore (Auvergne) hatte der Brunnenteil, der 15 Personen fassen konnte, eine vorrömische massive Holzverschalung[22]).

Am besten erhalten war die bronzezeitliche Fassung des Sauerbrunnens, der alten oder Mauritiusquelle von St. Moritz im Engadin (Abb. 4 und 5), die bis in die neueste Zeit benutzt wurde, und deren Alter Heierli, der über sie berichtet hat[23]), auf 3000 Jahre schätzt. Im Verein mit den Bronzefunden steht sie als älteste gut erhaltene Mineralbrunnenanlage einzig da.

1907 räumte man den Brunnen gründlich aus, fand unter einer neuzeitlichen Fassung (von 1853) ein Stück Bleirohr mit zwei Seitenwülsten, die teilweise noch im Mörtel steckte, der römischem Ziegelmörtel nicht unähnlich war. Darunter lag die alte Fassung.

In einer Tiefe von 1,30 bzw. 1,45 m unter der Oberfläche kamen die oberen Ränder röhrenartig ausgehöhlter Lärchenstämme zutage, durch welche das Mineralwasser aufstieg; der eine (A in Abb. 4) war in jüngerer Zeit oben abgesägt worden. Sie sind, wie Vergleiche und Versuche ergaben, mit Bronzeäxten bearbeitet und standen im Schlamm über dem Schutt des Talgrundes.

Die obere Weite der Röhre A betrug etwa 1,12, die untere 1,40 m, die Wanddicke 4—6 cm, ihre Höhe noch 1,83 m. Die Röhre B reichte etwa 53 cm tiefer hinunter und war etwa 40 cm enger. Ihre Höhe betrug 2,30 m, sie war bis 1,92 m hinauf mit Schlamm gefüllt. Funde enthielt sie nicht.

In der Röhre A war wenig Schlamm. Einige Zentimeter unter dessen Oberfläche begannen die Bronzefunde, deren Lage aus Abb. 4 zu ersehen ist. Sie kann bei Beobachtung der senkrechten und wagerechten Linie keine zufällige sein. Die Gegenstände müssen hineingesteckt und gelegt, nicht geworfen worden sein und waren wohl Weihgaben.

Senkrecht standen zwei Vollgriffschwerter, das eine, mit der Spitze im Bergschutt steckend, war von einem Stein bedeckt, über dem eine 21,5 cm lange Rollennadel (Schmuckgegenstand) wagerecht lag. Die Schwerter gehören dem süddeutschen, bzw. mehr östlichen, besonders dem ungarischen Typus an. Die Griffe sind angenietet und verziert. Wagerecht lagen noch ein Schwertfragment, das der Patina nach zerbrochen versenkt wurde, damals also schon ein altes Stück war, und ein Dolch, dem der Griff fehlt und dessen untere Spitze wie abgeschmolzen aussieht*).

Um die Röhren herum befanden sich zwei kastenartige Gehege, das äußere ein Blockbau von Rundhölzern (2,5×4 m groß), das innere aus starken Planken. Zwischen beiden war der Raum, wie auch der Innenraum um die Röhren mit Lehm ausgefüllt. In einer Ecke der Röhrenfassung fand sich eine Blockleiter, bestehend aus einem Baumstamm mit Einschnitten. Außerhalb der Gehege kam eine dritte, teilweise vermorschte Holzröhre zum Vorschein, sie war mit Steinen ausgefüllt, in ihr fanden sich vier hölzerne Haken.

Der Fund von St. Moritz überrascht umsomehr, als im Engadin bisher wenige Reste urgeschichtlicher Kulten angetroffen wurden. Der gewaltige Durchmesser der ausgehöhlten Baumstämme ist auffallend; ob man badete oder nur trank, bleibt natürlich unentschieden.

*) Als man 1853 die Quelle neu faßte, fand sich oben eine zwei Fuß dicke Schicht von Sand, Kies und Lehm, in welcher Scherben, Münzen, Korke usw. zum Vorschein kamen. Dann stieß man auf die alte Quellfassung, und in den ausgehöhlten Baumstämmen fand man einen Stock aus Laubholz, Pfähle und ein ledernes Fläschchen (? Täschchen ?). Letzteres sollte dem 18. Jahrhundert angehören und im Stock die Jahreszahl 1040 eingeschnitten sein.

In

Italien

widmete man den zahlreichen Heilquellen, besonders den Thermen, in frühester Zeit — besonders in Großgriechenland, in Latium und in Etrurien — eine größere Aufmerksamkeit als in Griechenland. Mit der Übernahme griechischer Ärzte und deren Anschauungen über den Gebrauch der Heilquellen bevorzugte man die bequemeren und besser eingerichteten Hausbäder und, wenn auch weniger, die öffentlichen Bäder in der Behandlung chronischer Krankheiten. In betreff der Eigenschaften, Bestandteile und Kräfte der natürlichen Heilwasser begnügten sich die Ärzte bei den seit der aristotelischen Zeit angenommenen Bestimmungen und Klassen stehen zu bleiben. Dies war seit dem Zeitalter des Cicero, Lucull, Celsus, Plinius



Abb. 6. Die Küste von Bajae mit den Bäderruinen. Aus Schleyer[1]).

bis auf Galens und seiner gläubigen Nachfolger der Fall, und das, als Dichter, wie Vergil, Horaz, Martial, auch Statius mehrere Heilquellen rühmten und Bäder wie Bajae, Puteoli und andere sehr beliebt, besucht und verschönert worden waren.

Celsus, der große Freund der Bäder, beschränkt seine Empfehlung derselben in Krankheiten der mannigfachsten Art, doch beinahe allein auf die warmen und kalten Hausbäder aus einfachem süßen oder mit Salz oder Kräuterabsuden versetzten Wasser. Nur mit einigen Worten erwähnt er das warme Dunstbad in Myrtetis bei Bajae, dessen man sich, wie auch anderer natürlicher Schwitzbäder, wo der aus der Erde hervordringende Dampf in ein Gebäude eingeschlossen wird, zum Hervorlocken des Schweißes gleich den Laconicis und Clibanis (Ofenbrennungen) mit Nutzen bedienen könne.

Es ist zu bedauern, sagt Harless, daß wir von den weiteren Schicksalen der natürlichen Heilbäder, deren Kredit und Gebrauch unzweifelhaft seit dem Kaiser Augustus, vorzüglich unter Vespasian, Titus und Hadrian sehr zugenommen hatte, in dem langen Zeitraum zwischen Celsus oder Plinius und Galen nichts

Genaueres wissen. Nur so viel steht fest, daß in dieser Zeit nicht nur die Thermen im Meerbusen von Neapel, insbesondere bei Bajae und auf der Insel Ischia, und in einem engeren Kreis der Benutzenden auch die schon durch ihre entferntere Meereslage und ihre schlechten Einrichtungen weniger einladenden auf der Liparischen Hauptinsel, sondern auch die schon von alter Karthagerzeit sehr beliebt und besucht gewesenen Thermen von Himera nebst den anderen eben so altberühmten auf Sizilien (Selinunt, Segesta) und auch mehrere zum Teil sehr großartig eingerichtete, zum Teil schlechter beschaffene Warmbäder in Latium und Etrurien (Gabii, Clusium, die Sabatinischen Bäder, das nur laue Albula) und auch



Abb. 7. Darstellung der Küste von Bajae auf einem Glasgefäß im Museum Borgiano di Propaganda in Rom. Nach de Rossi[17])



Abb. 8. Darstellung der Küste von Bajae und Puteoli auf dem Glasgefäß von Piombino. Nach de Rossi[17])

einige der kräftigeren und angenehmeren kalten Säuerlinge (Cutiliae, Teanum, Venafrum) einen immer zunehmenden Ruf und große Frequenz genossen, der selbst die Großen Roms, unter ihnen mehrere Imperatoren, bewog, sie zu besuchen und an ihnen stattliche Gebäude aufzuführen. Mehrere römische Geschichtsschreiber (darunter Tacitus, Suetonius), Philosophen (Cicero, Seneca) und Dichter sprechen von dem Glanz und den Annehmlichkeiten mehrerer dieser Bäder, am meisten derer zu Bajae, klagen aber zugleich über die ausschweifende Üppigkeit des dortigen Lebens. Vitruv, der Hauptschriftsteller über die Architektur der Bäder, auch der natürlichen Heilbäder, kannte deren Vorzüge für Kranke und hat mehrere derselben mit treffenden Bemerkungen angeführt. Zahlreiche Quellen und Bäder führt Plinius an, oft kennt er sie nur vom Hörensagen, und das Abenteuerliche und Wunderliche spielt dabei die größte Rolle. Von anderen berichtet er aus eigener Erfahrung. Oft sagt er kaum mehr als seine Vorgänger.

Galen widmet den Mineralwässern, insbesondere den natürlichen Mineralbädern, so wenig Aufmerksamkeit und Würdigung in seinen Schriften, daß man sagen muß, er hat das natürliche Heilbad geringer gehalten und mehr vernachlässigt als irgend einer seiner Vorgänger. Er spricht nur von einigen wenigen und mehr nebenher. Er behandelte einen Kranken, der von zwei anderen Ärzten in das Bad von Albula geschickt war, nachher ohne deren Wissen mit Süßwasserbädern, worauf er genau, worüber er weitläufig berichtet. Was noch drei oder vier Jahrhunderte nach Galen Aëtius von Amida und Paulus von Aegina über Mineralbäder sagen, ist bloßer Widerhall Galens, nur noch kürzer und oberflächlicher.

Als einziger Arzt weicht Caelius Aurelius (Ende des 2. Jahrhunderts) ab, der mehrere Mineralquellen zum Trinken und Baden bei verschiedenen Krankheiten empfiehlt[1]).

Immerhin können wir uns ein recht gutes Bild vom Gebrauche der Mineralquellen bei den

Römern

machen, nicht nur in Italien, sondern im römischen Weltreiche.

Plinius der Jüngere sagt im 32. Abschnitte des 31. Buches der Naturgeschichte (ich zitiere nach der deutschen Ausgabe von Große, Frankfurt a. M., 1786): „Viele tun groß, wenn sie die Hitze des Wassers viele Stunden lang ertragen können, aber es ist höchst schädlich. Man muß sich des heißen Wassers nur ein wenig länger bedienen als des gewöhnlichen Bades, nachher kaltes süßes Wasser gebrauchen, und ehe man das Bad verläßt, sich mit Öl reiben lassen. Der gemeine Haufe glaubt, dies gehöre nicht zur Sache, und daher finden sich unter ihnen die meisten kränklichen Körper. Ein wüster Geruch ergreift die Köpfe, und wenn ein Teil des Körpers im Wasser ist, leiden die übrigen schwitzenden Teile vom Frost.

Die aber, welche eine Ehre darin setzen, daß sie recht viel von solchem Wasser trinken können, irren auf gleiche Art. Ich habe Leute gesehen, welche vom Wassertrinken so aufgedunsen waren, daß ihnen die Haut über die Ringe an den Fingern trat, weil sie die getrunkene Wassermenge nicht wieder von sich geben konnten. Man muß daher kein (mineralisches) Wasser trinken, ohne häufig und öfters Salz dabei zu nehmen. Auch der Schlamm der Quellen wird mit Nutzen gebraucht, aber nur so, daß man ihn aufstreicht und an der Sonne trocknen läßt."

Also schon zu Plinius' Zeiten das lange Sitzen in der Therme ohne Beachtung weiterer Regeln, das planlose Drauflostrinken von Mineralwasser, ein Volksgebrauch, der sich bis in die neueste Zeit erhalten hat. Die kurgemäße Anwendung scheint in kürzeren Bädern mit kalten Übergießungen am Schluß und nachheriger Öleinreibung bestanden zu haben. Das geht auch aus einer Stelle bei dem griechischen Schriftsteller Athenaeus[1]) (zu Ende des 2. Jahrhunderts und Anfang des 3. Jahrhunderts lebend) hervor, der angibt, das Wasser der Teiche bei der Stadt Nyssa sei so weich und geschmeidig, daß die in ihm Badenden nachher keiner Öleinreibung bedurften. Der in Griechenland in römischer Zeit üblichen kalten Übergießung nach dem Bade oder während desselben oder des nachfolgenden Seebades wurde schon gedacht. Daneben wird uns vielfach vom Gebrauch der heißen Dämpfe zu Schwitzbädern berichtet. Daß Schlamm nicht als Bad, sondern als Dauerumschlag verwendet wurde, sei nochmals erwähnt. Caelius Aurelianus[2]) empfiehlt Tropf- oder Gußbäder von der Höhe — Katalysmus der Griechen — in mehreren Krankheiten mit Nachdruck; das Wasser fiel auf die erkrankten Teile.

Nach der schon angeführten Stelle bei Galen[3]) hatten zwei Ärzte einen Mann im Bad von Albula täglich lange baden und überdies mehrmals am Tage mit dem

Wasser waschen lassen, wobei er noch viel fasten mußte (wie bei der Kur in den Asklepieien), was Galen verwarf. Die Ärzte scheinen demnach verschiedene Methoden befolgt zu haben.

Berücksichtigt man neben dem oben Gesagten, daß das heutige orientalische Bad ein Erbe der Byzantiner darstellt, das sie ihrem besonderen religiösen Bedürfnis anpaßten[29]), daß bei den dortigen Thermalbädern, wie wir später sehen werden, Apodyterium, Tepidarium und ein Raum mit der Piscine des Thermalwassers, also ein Kaldarium mit heißem Wasser (das ist die Abweichung vom gewöhnlichen Bad) vorhanden sind, so können wir uns die römischen Badehäuser ungefähr vorstellen. Im allgemeinen geht die Ansicht dahin, daß man aus den Ruinen der Thermalbadehäuser, mit Ausnahme der Piscinen, nicht viel auf die Benutzungsart der einzelnen Räume schließen kann.

Die Heilquellen führten im römischen Reiche den Namen Aqua oder Aquae, auch ad Aquas mit und ohne unterschiedliche Zusätze. Die Paulysche Realenzyklopädie der klassischen Altertumswissenschaft zählt 100 auf[26]), und das sind nicht mal sämtliche; die heute in Resten ihrer Baulichkeiten noch vorhandenen hat Pfretzschner zu einem Teil zusammengestellt[27]). Sie finden sich von Spanien bis Asien, von Britannien bis Afrika. Was in Frankreich über Fassung und Einrichtung der Thermalquellen bekannt geworden ist, beschrieb Mollière eingehend[28]).

Ein des öftern wiederkehrender Grundtypus zeigt zwei Piscinen, eine runde, überdeckte, und eine viereckige unter freiem Himmel. Unter den Abweichungen kommen Nischen in dem runden Raume (mit Badewannen) vor, gesonderte kleinere Gemächer mit Piscinen und vor allem die Verdoppelung der Anlage, dann auch die runde und die viereckige Piscine selbständig für sich. Ich habe den Eindruck gewonnen, daß der runde überdeckte Raum besonders den heißen Quellen zukam und man hier das Bad in höherer Temperatur, vielleicht mit nachfolgendem Schwitzen gebrauchte.

Am besten erhalten sind die Aquae Flavianae in Algier (Abb. 9—11). Zwei heiße Quellen, davon die eine 70° Temperatur hat und in einem überwölbten Raum gefaßt war, die andere durch Kanäle in diesen floß, wurden in eine 200 m davon gelegene Badeanlage geleitet. Ein runder überwölbter Raum enthält die runde Piscine N von 8 m Durchmesser (Abb. 9) und vier Badewannen in den Nischen der Mauer. An sie schließt sich durch eine Tür verbunden ein Raum mit einer unter freiem Himmel gelegenen Piscine F von 13,80 m Länge und 10,05 m Breite, deren Längsseiten von Säulenhallen begleitet waren. In der Nische G standen die Statuen Aeskulaps und der Hygieia, die erstere fand man nahezu vollständig wieder. Um die zwei großen Bassins liegen kleine Piscinen (K R V X Y). Reservoire und Zuleitungen sind aus dem Grundriß ersichtlich, die Kanäle c c und d d entleerten die Piscinen.

Eine Inschrift besagt, daß die Statuen Aeskulaps und der Hygieia gegen 183 durch einen Zenturionen der 3. Legion errichtet wurden. Zwei andere, die eine in der viereckigen Piscine, die andere im Saal N lehren uns, daß Septimus Severus im Jahre 208 durch Soldaten die Aquae Flavianae restaurieren ließ, die durchs Alter verfallen waren. In der Thermalquelle fand man eine Inschrift aus der Zeit Vespasians[1]).

In ähnlicher Weise zeigt das in Bulgarien gelegene Bad von Aitos ein viereckiges Bassin und daneben ein zweites rundes mit vier Seitennischen, die durch drei kleine Öffnungen miteinander verbunden waren[29]).

In Portugal hat man die römischen Bäder in S. Miguel des Caldas (Prov. Minho) wieder zum Gebrauch hergerichtet. Die größte Piscine ist 30 Fuß lang, 25 breit, 5 tief, das Wasser, das im Boden quillt, hat etwas über 38° C Temperatur. Ein zweiter Baderaum ist rund, Boden und Wände sind mit alten Mosaiken ausgelegt,

er hat eine eigene, etwas kältere Quelle. Außerdem bestehen kleine viereckige Badezimmer, für eine Person berechnet, auch mit Mosaiken und eigenen Quellen bis 48° C Temperatur[28]).

Eine Doppelanlage finden wir in den Bädern bei der Stiftskirche in Baden-Baden (Abb. 12).

Das kreisrunde Bassin A hatte 7,50 m Durchmesser und 1,20 m Tiefe. An dasselbe schloß sich gegen Westen ein zweites rechteckiges Bassin B mit 7,50 m auf 9 m Seitenlängen bei 0,90 m Tiefe an. Nördlich von beiden zog sich eine vor dem Druck der Böschung schützende Wallmauer H H hin. Der Böschung selbst entflossen mehrere Thermalquellen, zwei derselben aus

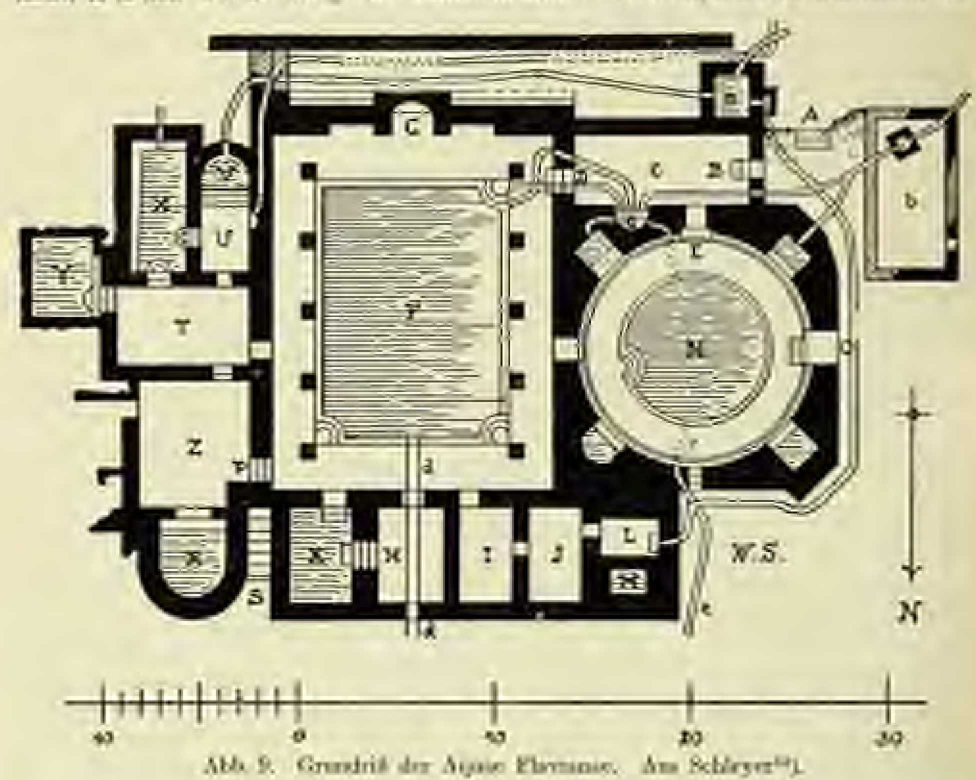


Abb. 9. Grundriß der Aquae Flavianae. Aus Schleyer[29]).

einer natürlichen Vertiefung P nordöstlich von dem Wasserbecken A, die durch eine eingefügte 15 cm starke Steinplatte mit einer oberen Kerbung zum Abfluß des Wassers abgeschlossen war und durch eine halb künstliche, halb natürliche Rinne mit einem in der Ecke des Bassins angebrachten halbrunden Wasserauffang S in Verbindung stand. Eine andere Quelle trat bei Q in einer Röhre von Bronze aus der Wallmauer hervor. Ferner fand sich in dem rechteckigen Bassin B bei R ein alter Wasserabfluß.

Beide Wasserbecken A und B waren von etwa 80 cm dicken Sandsteinmauern mit starker Mörtellage zwischen den Steinen, die sich an einzelnen Stellen noch bedeutend über sie erhoben, in Rechtecken umschlossen; auch Türöffnungen waren noch vorhanden. Um jedes Bassin zog sich neben dem oberen Rand noch ein besonderer Gangweg. Die Wände der Becken standen senkrecht mit einem einfallenden oberen Rand, der den Estrichboden der Gangwege um 20 cm überragte (wie in Badenweiler, s. Abb. 15); Wandungen und Böden waren in ihrer ganzen Lichtung mit 8 cm dicken, weißen, quadratischen Marmorplatten belegt, die auf einer 15 cm starken Lage von mit Ziegelstückchen gemengtem Zement aufruhten.

An die Bassins schlossen sich zwei weitere an, C und D. Über ihnen lag ein wahrscheinlich aus christlicher Zeit stammendes Totenlager, und in das römische Mauerwerk waren vier gemauerte Grabzellen (wahrscheinlich E) eingebaut als Behälter einer Menge von Scherben kleiner, nicht römischer Glasfläschchen.

Abb. 10. Runde Piscine der Aquae Flavianae. Nach Gsell[illegible].

Abb. 11. Rechteckige Piscine der Aquae Flavianae. Nach Gsell[illegible].

C ist rechteckig, D rund. Wand- und Bodenplatten bestanden aus grünlichem Granit, und sie waren mit solcher Sorgfalt unter sich zusammengefügt, daß farbige Gesteinsadern von der einen in die andere verliefen, als wäre es ein einziger Stein. Außerdem umgrenzten hier doppelte Sitzstufen die Wandungen des Bassins. Von den Böden der vier Becken lag einer immer tiefer als der andere. Aus der Zeichnung ist zu ersehen, daß sich in der Anlage auch ein Hypokaust befand[22]).

Die römischen Badeanlagen dehnen sich weit unter dem heutigen Baden aus. Sie bieten wenig Charakteristisches. Nur sei noch erwähnt, daß das Brunnengewölbe der Hauptquelle, der sog. Ursprung oberhalb der Stiftskirche mit einer steinernen, ganz gemauerten, 8 Zoll hohen Bank versehen und mit karrarischem Marmor bekleidet ist. Es mißt im Mittel über 18 Fuß in der Länge und über 14 in der Breite. Der Wasserstand ist bis zum Auslaufrohr 1 Fuß 8 Zoll, die Temperatur 54° R (1860)[23]).

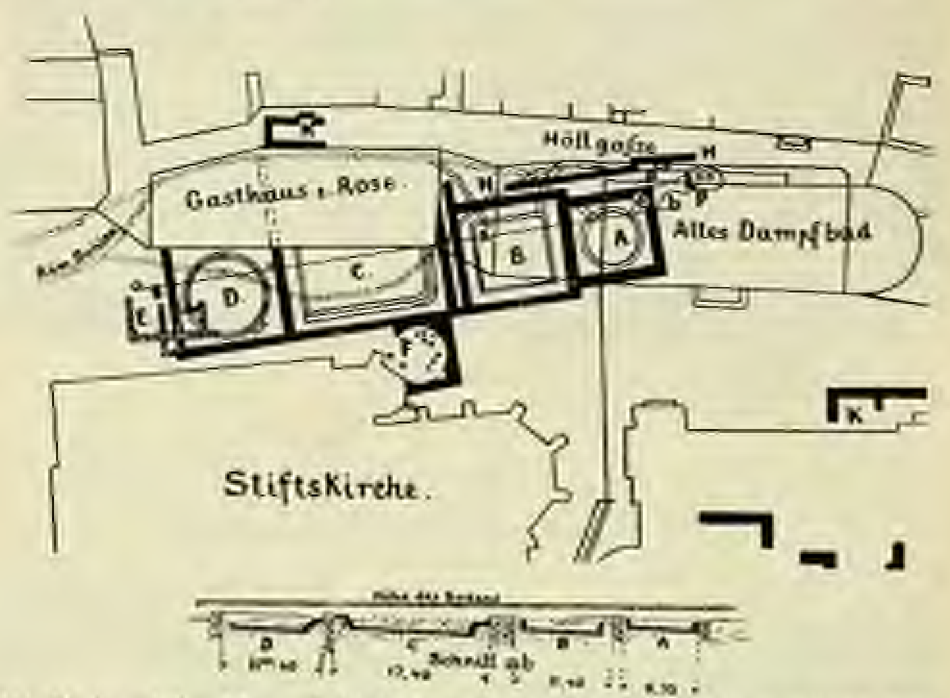


Abb. 12. Grundriß und Längsschnitt der römischen Bäder bei der Stiftskirche in Baden-Baden. Nach Haug[24]).

Von römischen Schriftstellern wird Baden nicht erwähnt. Aus den Resten eines großen Votivsteins geht, wenn auch nicht einwandfrei, hervor, daß Kaiser Caracalla im Jahre 213 die Badegebäude ausgebaut, die Warmbäder wieder hergestellt und mit Marmorplatten ausgeschmückt hat[25]).

Die spärlichen Reste römischer Badeanlagen in Aachen (Grundriß bei Lersch[26]) und Rhoen[27])), das auch von keinem Schriftsteller erwähnt wird, bieten zum Teil eine sonst nirgends bekannt gewordene Art der Anlagen dar.

Das Bad am Büchel (beim Kaiserbade) hatte, soweit es freigelegt werden konnte, neben einem Hypokaust mit Feuerraum — die wir in kälteren Gegenden nur als Heiz-, nicht als Badeeinrichtungen auffassen müssen — und kleineren unbestimmbaren Räumen zwei eckige Piscinen, die wenigstens an zwei Seiten von schweren dicken Mauern eingefaßt waren, die teilweise mit roten Flachziegeln bedeckt waren[28]). Sie lagen demnach unter freiem Himmel, was auch aus dem Fehlen von Hausschutt hervorgeht, der sich in den übrigen Bauten fand[29]). Den Boden bildete Estrich mit großen Ziegelstücken von 0,15 m Stärke. Wände und Estrich waren mit einem feinen Mörtel aus Kalk, Quarzsand und Ziegelmehl überzogen. An einer Stelle hatte

die Piscine drei Stufen von 41, 45 und 34 cm Tiefe und 45, 50 und 60 cm Höhe, die aber nicht längs der ganzen Wand herliefen, sondern abgerundet frei endigten. In den genannten schweren Umfassungsmauern waren Vertiefungen, z. B. von 1,75×0,72 m Grundfläche und 0,90 m noch erhaltener Höhe, die unten einen Ablauf nach den Piscinen hatten, deren einer zwischen der unteren und mittleren Stufe des einen Bassins mündete[41]. Sie waren versintert[44], demnach Becken zum Abkühlen des Thermalwassers vor dem Gebrauch in der Piscine. Ich kann deswegen den Aachener Forschern nicht zustimmen, wenn sie eine vom kalten Bach in Burtscheid ins Bädergebiet führende Wasserleitung als Zuführungskanal von Kühlwasser für die Thermen auffassen.

Eine zweite Badeanlage (aus späterer Zeit) befand sich in Aachen unter und beim Münster. Dort fand man die geradlinige Wand einer Piscine mit drei Sitzstufen von 0,35 m Tiefe und 0,40 m Höhe im Mittel, jede aus drei Schichten Ziegelsteinen, die in sehr starke Mörtelschichten vermauert waren. An jeder senkrecht abfallenden Stufe waren schräg gestellte Ziegelsteinplatten angenagelt. Der Boden war verputzter Estrich wie im Bad am Büchel. An sie schloß sich eine mit einer gewissen Pracht eingerichtete Anlage mit einer kleinen elliptischen Piscine, wie sie sich anderswo, z. B., aber in größerem Umfange, im Hammam Sidi el Hadj (Aquae Herculis)[12] noch vorkommen. Luxusbäder waren jedenfalls die größeren Anlagen von Aachen nicht, was ich aus den schmalen Rückenlehnen der Sitzstufen und dem Verputz der Wände und des Bodens schließe.

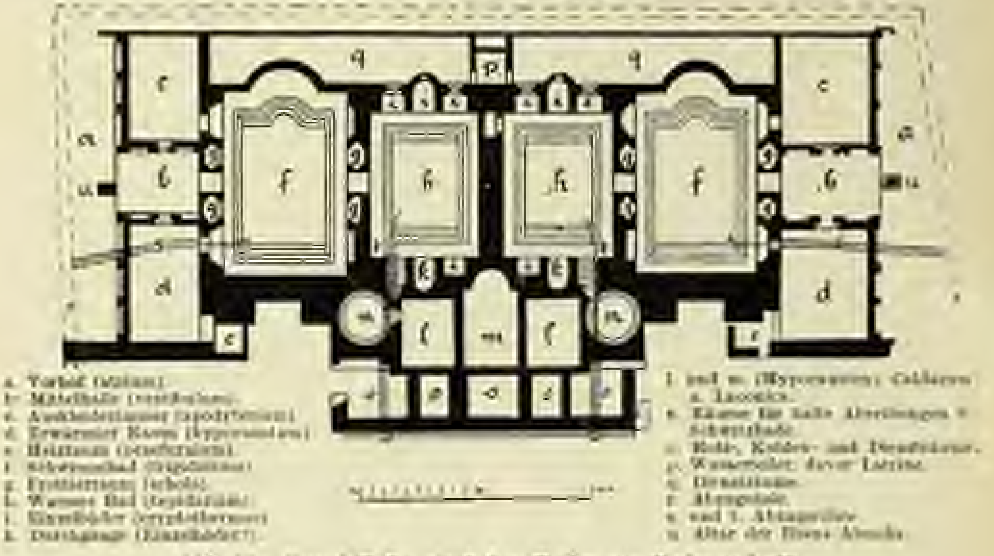
Anscheinend selbständige runde und durch eine Kuppel verschlossene Bäder mit runder Piscine waren die jetzt als Tempel des Merkur, der Venus Genetrix und der Diana bezeichneten Gebäude in Bajae, von denen der Merkurtempel auf Abb. 6 zu sehen ist. Selbständige viereckige Piscinen unter freiem Himmel, die keinen Anbau zeigten, waren die zu Plombières in den französischen Vogesen (Abb. 22), die bis zum Anfang des 18. Jahrhunderts, zuletzt überdeckt (Abb. bei Calmet[28]), benutzt wurde[29], und das fast gleich gebaute Verenabad in Baden in der Schweiz, das römisches Opus reticulatum zeigte (Abb. 165 bei Martin[30], wo es in der rechten unteren Ecke angegeben ist) und bis ins 19. Jahrhundert, zuletzt, kurz vor dem Abbruch, aus Schicklichkeitsgründen durch einen Bretterzaun erhöht, in Gebrauch war.

Aus dem Rahmen der römischen Thermalbadeanlagen fällt die von Badenweiler (Abb. 13—15), wenigstens zur Zeit ihres letzten Bestehens. Die vier Piscinen (f, h) waren bedeckt und mit Glasfenstern versehen, dafür sprechen die Stärke der seitlichen Mauern, der hohe Schutt, der in ihnen lag, die Menge der in ihnen gefundenen Tuffsteine und Reste von Glasscheiben[45]. Wer ihren Gesamtumriß mit dem des großen Frigidariums in den Caracallathermen in Rom (abgebildet bei Schleyer[33], Bild 90) vergleicht, wird dieses heraus erkennen, nur daß er in die Breite ausgezogen und durch Wände abgeteilt ist. Es war eine Prachtanlage nach Art der Kaiserthermen, deren Abweichung vom Bau der übrigen Thermalwasserbäder durch die niedrigere Temperatur (26°) gegeben war.

Die Baserklärung gebe ich nach A. von Domaszewski, wobei zu beachten ist, daß auf unseren Abbildungen Süden nach oben liegt. Das Bad ist durch eine trennende Mauer in zwei völlig symmetrische Hälften geteilt, ein Männer- und ein Frauenbad. Aus einem jetzt verschütteten Vorhofe a gelangt man in eine Vorhalle (vestibulum) b. An dem Eingange in die Vorhalle des westlichen Bades steht der Altar der Diana Abnoba (der Schutzgöttin des Schwarzwaldes). Aus dieser Vorhalle gelangt man in den Auskleideraum (apodyterium) c und von hier zu dem ersten Badebassin (piscina) f. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Raum ursprünglich nicht vollständig überdeckt war. Aus dem Raum f zurückgehend, kommt man in einen Raum mit Bodenheizung (hypocaustum) d. Die Heizvorrichtung (praefurnium) lag in dem Raume e. Aus f nach innen weiter schreitend, gelangt man zu dem zweiten Bassin h, in der Nord- und Südwand dieses Saales liegen die Einzelbäder i. Der Durchgang k führt in die jetzt verschütteten Räume mit Bodenheizung l, m. Zu welcher Abteilung Raum n gehört, ist nicht ganz klar. Geheizt wurden die Hypocausten l, m, l durch das praefurnium o. Das kreisrunde Bassin n, von h aus durch eine Treppe zugänglich, ist wahrscheinlich geheizt gewesen. Die

Zuleitung des Wassers für das Bad erfolgte von der Südseite. Der Abfluß aus dem Bassin f ergießt sich durch ein Bleirohr, das auf dem Boden von d sichtbar ist, in einen Abzugskanal, der Abfluß aus dem Bassin h und n durch ein Rohr, das an der nördlichen Außenwand ins Freie führte. Das Bad zeigt deutlich zwei Bauperioden. Die Nischen g in den Sälen f sind zugemauert, waren aber, wie die Bemalung zeigt, ursprünglich offen. In dem östlichen Bade liegt der Boden der Nischen 2 Fuß tiefer als der Umgang der Piscina, so daß bei dem Umbau der Boden der Piscina höher gelegt wurde. In den Frauenräumen o sind zwei Tonnengewölbe eingezogen, ohne Verbindung mit der Hauptmauer, als Widerlager gegen den Schub des Gebäudes, das auf einem Abhange steht. Der ersten Periode gehören vielleicht die jetzt unzugänglichen Gewölbe unter den Durchgängen k an[40].

Eine Quellzuleitung wurde nicht gefunden[41]. Die Bassins sind 1,20 m tief, an der Nord- und Südseite mit drei Trittstufen und an der Ost- und Westseite mit einer Sitzstufe ausgestattet.



a. Vorhof (Atrium).
b. Mittelhalle (vestibulum).
c. Auskleidezimmer (apodyterium).
d. Erwärmter Raum (hypocaustum).
e. Heizraum (praefurnium).
f. Schwimmbad (piscina).
g. Frottierraum (schola).
h. Warmes Bad (tepidarium).
i. Einzelbäder (crypta thermarum).
k. Durchgänge (Einzelbäder?).

l. und m. (Hypocausten) Caldarien u. Laconica.
n. Räume für kalte Abreibungen = Schwitzbade.
o. Holz-, Kohlen- und Dienstlokale.
p. Wasserbehälter, davor Latrine.
q. Gemeinräume.
r. Abzugskanäle.
s. und t. Abzugskanäle.
u. Altar der Diana Abnoba.

Abb. 13. Grundriß des römischen Bades von Badenweiler[46].

Über ihnen ist noch eine Stufe angebracht, deren äußerer Rand höher liegt als der 1,40 m breite Umgang, von dem deshalb kein Wasser in die Bassins laufen konnte (Abb. 15). Die Bodenflächen der Umgänge und Bassins, die Stufen und ein 60 cm hoher Wandsockel sind mit feingeschliffenem Dolomit vortrefflich belegt[43].

Von Einzelfunden möchte ich die Münzen von Tiberius bis Gratian und ein zusammenrollbares Silbertäfelchen mit Inschrift, ein gnostisches Amulett[44] erwähnen.

Hinter dem Bade befand sich ein Teich von beinahe 200 Fuß Länge und 62 Schuh Breite, der mit einer 3 Fuß dicken und 8 Schuh hohen Mauer umgeben war. Den Grund bildete ein im groben Letten liegender Holzrost von weißen tannenen Balken. Zwei Öffnungen in der Mauer dienten zum Ablassen des Wassers[45]. Vielleicht haben wir hier die unter freiem Himmel liegende Piscina vor uns.

Eine Anlage ähnlicher Art findet sich zu Bath (Aquae Solis) in England. Um eine große säulengeschmückte Halle, die ein viereckiges Bassin in der Mitte birgt, gruppiert sich der symmetrische Bau mit mehreren Badebassins verschiedener Größe und Räumen, unter denen solche mit Hypokausten sind (Grundriß und Durchschnitt bei Lersch, Taf. I)[1].

Von besonderem Interesse ist die Therme von Bertrich in einem Seitental der Mosel wegen der Technik ihrer römischen Quellfassung (Abb. 16), bei der man in der Nähe des Brunnenschachtes ein mit Ziegeln gemauertes „gemeinschaftliches Bad" von etwa 12 Fuß im Geviert (in dem eine große Amphora lag) entdeckte[46].

Die Therme, ungefähr 32° warm, kommt aus einem tiefen und weiten Gebirgsschlund, in dem 25 m unter dem Quellwasserspiegel ein Quarzgang als Platte ins Innere scharf vorspringt. Bis zu dieser Tiefe mußte das reichlich fließende Wasser weggeschafft werden, wenn dort die Quelle gefaßt werden sollte. Nach Scherrer waren dazu 200 Menschen zum ununterbrochenen Schöpfen Tag und Nacht nötig. Für sie mußte Raum geschaffen werden, und es wurde deshalb ein Schacht von 20 qm Grundfläche und 25 m Tiefe abgeteuft.



Abb. 14. Ruine des Römerbades von Badenweiler 1785. Aus Gerbert[45]) nach Krauss[15]).

Dann meißelte man das Gestein um die enge Stelle im Quellschlund eben und legte eine abgepaßte Steinplatte darüber. In ihrer Mitte war ein Loch, in das ein Bleirohr mit einer Bleiflansche eingesetzt wurde. Nunmehr trieb man Holzkeile dicht nebeneinander zwischen Deckplatte und Felsen ein, daß das Wasser im Bleirohr aufsteigen mußte. Das um die Deckplatte aus dem undichten Gestein durchdringende Wasser leitete man in zwei Notleitungen zur anderen Seite des Schöpfschachtes ab und vermauerte Deckstein und Spalten neben ihm.

Als die Vermauerung der eigentlichen Quelle hinreichend fortgeschritten und erhärtet war, sind die Notleitungen mit Winkelröhren nach oben verlängert worden. In den Winkeln schnitt man Abzweige ein. Sie wurden von unten nach oben allmählich mit Holz und Bleizapfen verschlossen und eingemauert, während man auf der anderen Seite des Schachtes Stück für Stück Steigrohre aufschraubte und mit einem kaminartigen Mauerwerk umgab. Schließlich spundete man auch die letzte in den Schacht noch frei hineinragende Röhre der Notleitung mit einem Bleipfropf zu, deckte den Schacht zu, ließ aber oben einen Abfluß offen[47]); denn nun diente der Schacht zum Ausschöpfen der aus dem (linken) Felsen zufließenden wilden Wasser, die hier vor dem Eindringen in die Tiefe abgefangen wurden, ehe sie das Thermalwasser im Quellschlund verdünnten.

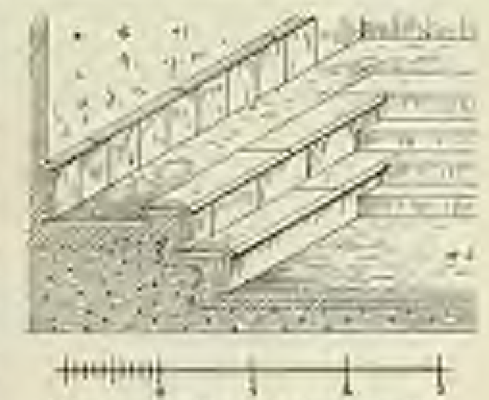
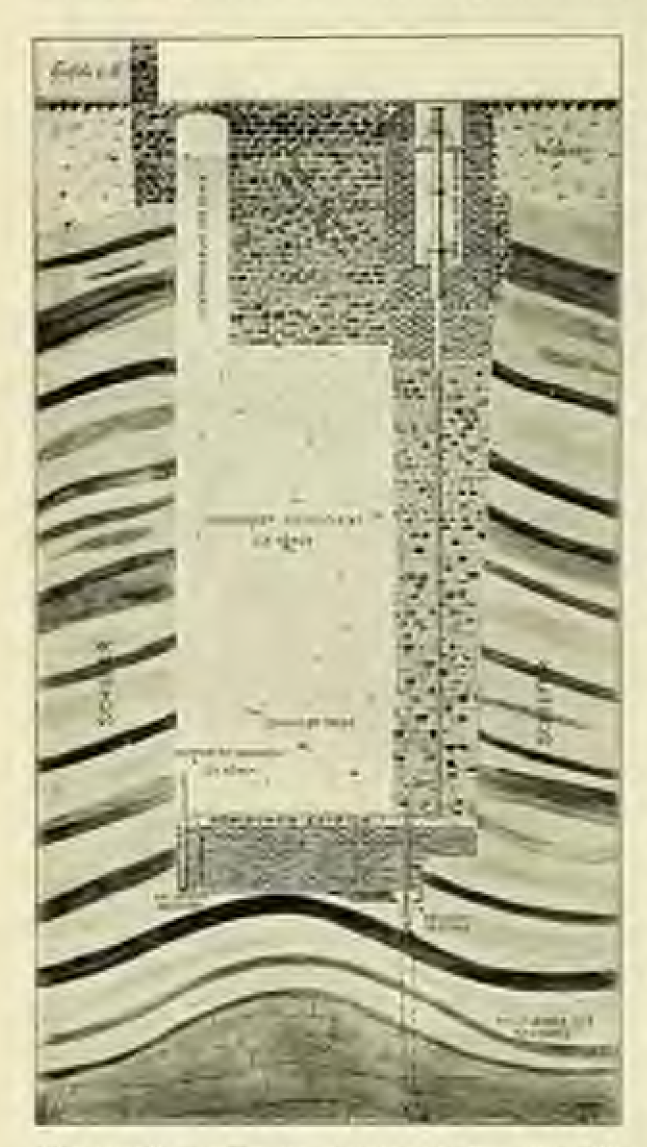


Abb. 15. Schnitt durch das große Badebecken in Badenweiler. Aus Schleyer[57]).

Wie in Griechenland hat man im römischen Reiche bei den Quellen Altäre errichtet, dort Opfer gebracht und Weihgaben in die Quelle geworfen. Das wissen wir

aus einer Darstellung (Abb. 20, vgl. damit Abb. 2 u. 3) und Funden, wobei ich bemerken muß, daß Altäre, die sich bei Quellen finden, *diese* noch nicht zu Heilquellen stempeln, und Altäre, die Heilgöttern oder Göttinnen gewidmet sind und in Bädern stehen, *durchaus* nicht beweisen, daß hier Bäder mit Verwendung von Thermal- oder Mineralwasser vorliegen. In den gewöhnlichen Bädern, namentlich den Kastellbädern im deutschen Gebiet ist des öftern (z. B. in Fischbach bei Säkingen, im Kastellbad in Walldürn[25]) ein Altar der Fortuna (conservatrix) anzutreffen, auch im Kastellbad von Ems[26]), das nichts mit den dortigen Thermen zu tun hat. Bei den Trinkquellen wird sich wohl die ganze Anlage auf die Quellfassung, die Kultgegenstände und hie und da auf ein Brunnenhaus beschränkt haben.



Unten rechts die Fassung, darüber das ausgebaute Bleisteigrohr. Mitte und links der Schöpfschacht. Oben rechts das (später) angebohrte Bleirohr, darüber die Fassung mit Eisenröhren vom Jahre 1828, in der Mitte das römische Gewölbemauerwerk. Links der obere Teil des alten Brunnens (Schöpfschacht) mit dem römischen Notüberlauf.

Abb. 16. Der römische Schacht mit Quellfassung der Therme von Bertrich im Durchschnitt. Aus Scherer[illegible]).

In der Nähe des Tönnissteiner Heilbrunnens stieß man auf die Fassung einer jetzt versiegten Quelle, die Klein[27]) eingehend beschrieben und abgebildet hat. Im Schlamme des Quellbeckens fanden sich 238 Münzen von Claudius und Domitian an bis zu Arcadius, die zahlreichsten aus den Zeiten von Valentinian I., Valens, Gratian und Magnus Maximus. An der Quelle standen drei Votivsteine von Tuffstein, zwei noch am ursprünglichen Ort ihrer Aufstellung.

Auf jeder Ecke der dem Bergabhang zugekehrten Seite der Brunnenfassung wurde je einer noch aufrecht stehend angetroffen. Der eine, dessen oberer Teil und eine Seite abgebrochen ist, besagt (ergänzt), daß Soldaten der germanischen Flotte irgend einer Gottheit ihr Gelübde an der Quelle entrichtet haben. Der zweite Stein ist erhalten, hat 40 cm Höhe, auf der Mitte

der Bekrönung liegt ein Kranz. Die Widmung ist an Jupiter, Apollo und die Nymphen. Der spärliche Rest des dritten Steins nennt Apollo.

Eine vorübergehend benutzte Quelle bei Nierstein, die 1802 vom Leibarzt des Großherzogs von Hessen, Freiherrn von Wedekind, als „Oppenheimer Schwefelwasser" bekannt gemacht wurde, führte später den Namen Sironabad bei Nierstein. Als man 1803 die Quelle ausräumte, entdeckte man eine alte Fassung, Trümmer von Bauwerken, unter anderem eine kleine Säule, ein Becken von Stein, kleine Figuren von gebrannter Erde und mehrere Kupfermünzen, von runden Gipskugeln umgeben, in der Quelle. Der wichtigste Fund war ein Weihstein (abgebildet bei Lehne), von der Julia Frontina dem Gotte Apollo und der Sirona errichtet.

Die meisten Münzen hatten infolge der Gipsumhüllung ihr frisches Gepräge erhalten, unter 14 waren 5 ohne Angabe eines Konsulats, die übrigen zeigten Domitian, Nerva, Trajan, Hadrian, Antoninus Pius, M. Anton, Gordianus III. und Posthumus (86—267)[31]. Das Einhüllen von Münzen in Gipskugeln habe ich sonst nirgends gefunden.

Als die jetzige Römerquelle von Niedernau bei Rottenburg am Neckar in Württemberg (Deutsches Bäderbuch S. 61 u. 63) 1836 gegraben wurde, fand man in einer Tiefe von 16—18 Fuß gegen 300 meist kupferne Münzen von Nero bis Valens (54—366), verschiedene Zierrate, Scherben, Perlen, Ringe, Fibeln, Schlüssel usw. und vor allem einen Stein mit der angeblichen Darstellung Apollos (ohne Inschrift, abgebildet bei von Jaumann).[33]

Heinrich Gundelfinger berichtet in seiner Schrift über die Badener Thermen in der Schweiz vom Jahre 1489 (abgedruckt bei Konrad Geßner), daß man 1420 die größere Quelle, die eine sehr tiefe Fassung und runde Kanäle (Schächte?) hatte, öffnete, um diese, die zur Zeit durch Gewalttätigkeit eingefallen war, wiederherzustellen, und dabei Götzenbilder fand und in Alabaster gehauene Bilder der Römer, ebenso Münzen aus Erz, kennbar als von Caesar Augustus Octavianus, Vespasianus und Decius, wo dieser mit der Kaiserkrone bedeckt ist[34].

Es handelt sich um die große Quelle unter dem heißen Stein, aus der das Freibad und die Bäder im Stadhof, im Raben und in der Blume Thermalwasser erhielten[35].

Die Quelle lag dicht neben dem oben genannten Verenabade, das durch das Opus reticulatum als römische Piscine erkannt wurde und im Innern eine eigene Quelle hatte. Als man es 1830 abbrach, fand man dabei römische Münzen[35].

Im Sammler der Kesselquelle im Stadhof sah man 1815 mehrere Marmorplatten, einen hölzernen Teuchel, durch welchen eine 12 Fuß lange bleierne Röhre ging. Im Schutt lag ein goldener Siegelring[35].

Einen weit bedeutenderen Fund machte man in Italien zu Vicarello. Hier kam ein Weihstein mit einer gewaltigen Menge von Kleinfunden zutage.

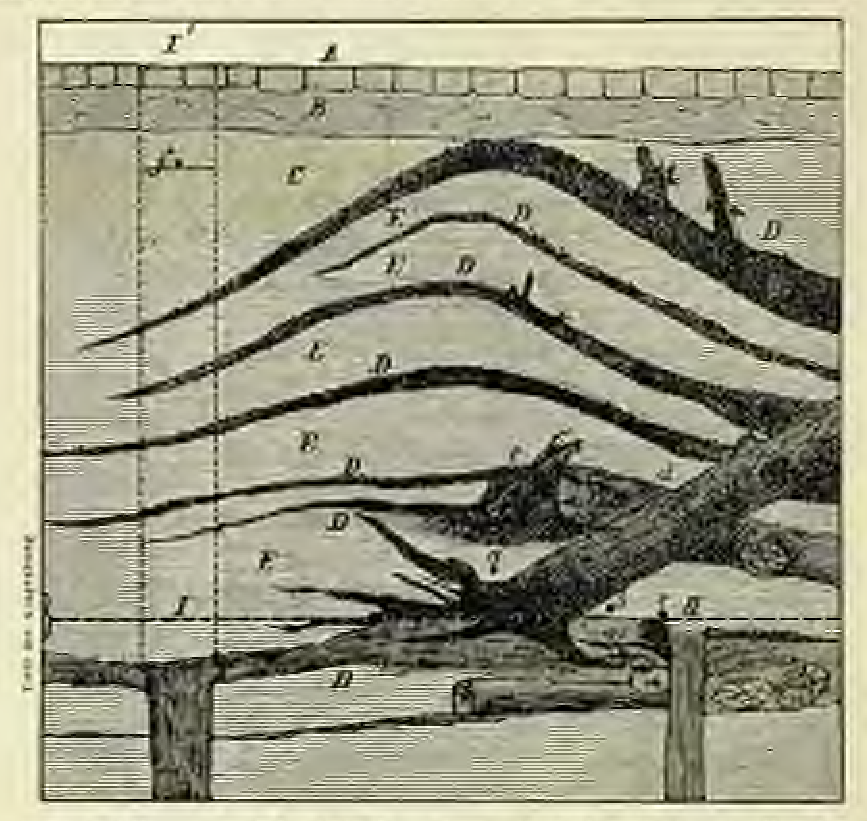
Das Gut Vicarello liegt am Lago di Bracciano, dem alten Lacus Sabatinus. Seine beiden Quellen wurden häufig von Kranken besucht, die Badeanstalten sollten 1852 erweitert werden. Das Wasser floß damals aus einem einfachen Becken von 1,30 m Durchmesser, das auf dem vulkanischen Felsen gerade um den kleinen Krater her aufgemauert war. Als es zerschlagen wurde, lag auf dem Boden der Schatz; ein Ausschöpfen des Felsinnern konnte nicht stattfinden.

Es fanden sich eine große Menge von Stückchen rohen Erzes (aes rude), dem geringsten Gelde der ältesten Zeiten, an Gewicht weit mehr als 1200 Pfund. Dann folgt zeitlich eine reiche Serie des sog. aes grave signatum (der gegossenen Münzen) mit etwa 1400 Stücken, und an diese schließen sich die späteren geprägten Münzen im Betrage von vielen Tausenden von der republikanischen bis in die spätere Kaiserzeit. Unter den 1400 gegossenen (also den älteren) Münzen finden sich nur 13 römische, aber 199 den Volskern zugeschriebene, 1096 etruskische. Von den geprägten Münzen sind etwa 100 von Neapel, einige mit TIANO, SVESANO, CALENO, einzelne von Palermo, Syrakus und wenige mit TIATI, von Metapont und Regium.

Die Funde beweisen, daß die Therme von den ältesten Zeiten bis in die spätere Kaiserzeit benutzt wurde und sich die Kranken allmählich aus immer ferneren Gegenden einfanden.

Außer den Münzen fand man mehrere Erz- und Silbergefäße, zum Teil kunstreich gearbeitete; einige, wie auch eine kleinere steinerne Basis, zeigen durch ihre Inschriften (auf dem Stein ist sie griechisch), daß sie namentlich Apollo, dann Silvanus und den Nymphen geweiht waren. Weiter gehören dem Fund drei Gefäße von Silber in Säulenform an, die von verschiedener Höhe und aus verschiedenen Zeiten sind und auf vier Kolumnen die vollständige Reiseroute von Gades (in Spanien) nach Rom mit Angabe der Entfernungen verzeichnet haben (Itinerarien)[illegible].

Zehn Jahre später wurde entdeckt, daß 3 goldene Gefäße, 9 silberne (worunter ein 4. Itinerarium) und ein bronzenes beiseite geschafft worden waren. Drei Gefäße sind dem Apollo,



I—I' Brodelbrunnen. II durch die Ausgrabung aufgedeckte alte Sauerquelle. A Straßenpflaster. B Bauschutt. C Kalktuff. D Sieben verschieden dicke Torflager mit Erlen-, Haselnuß- und Buchenwurzelstücken. E Lehm, Ton und Ocker zwischen den Torfschichten liegend. d Umgesunkener, mit der Wurzel noch im Boden stehender Lindenbaum. e Buchenklotz. a Stelle, wo das emaillierte Gefäß lag. b c Stelle, an welcher die Fibulae und Münzen gefunden wurden. f Fundpunkt moderner Münzen aus den Jahren 1529—1836.

Abb. 17. Querschnitt durch die Pyrmonter Fundstellen. (Aus Ludwig[illegible]).

zwei davon den Nymphen geweiht (Inschrift des einen: Apollini sancto et Nymphis voto suscepto Gavia Rhodine d. d. calicem argenteum p. s.)[illegible].

P. Marchi, der zuerst über den Fund berichtete, hat geschlossen, daß Apollo als eigentliche Gottheit dieser Heilquelle anzusehen ist, und glaubt in ihr die lang gesuchten Aquae Apollinares gefunden zu haben[illegible]. Andere haben sich seiner Ansicht angeschlossen, wogegen Hülsen sie nicht dafür gelten lassen will[illegible].

Der Fund von Vicarello zeigt uns die älteste Benutzung einer Heilquelle in Italien. Ein Gegenstück haben wir in Deutschland zu Pyrmont. Was man dort fand, gehört zwar, soweit es bestimmbar ist, der römischen Zeit an, das Vorkommen eines fons

sacer bei Henricus de Hervordia um 1350[35]), eines hylligen Borns im 17. Jahrhundert, die Lage der Quellen auf dem heiligen Anger, der alte Name Odisdorp für das heutige Oesdorf, Odisberg für den jetzigen Königsberg — nach dem Besuche Friedrichs des Großen so genannt[36]) — lassen auf einen vorzeitlichen germanischen Quellenkultort schließen.

Ich folge den Pyrmonter Geschichtsschreibern nicht, die im heutigen Brodelbrunnen den heiligen Born, den fons sacer, sehen wollen. Henricus de Hervordia nennt neben dem fons sacer den fons bulliens (Siede- oder Brodelborn)[37]). Auch wurde der Fund nicht im Brodelbrunnen gemacht, sondern an einer älteren verlegten Quelle.

Abb. 18. Lage des Pyrmonter Fundes. Aus Ludwig[40]).

Ludwig, der 1863 die Ausgrabung leitete, fand im Brodelbrunnen neben Ringen von Gold und Bronze, zinnernen Löffeln, Pfeifenköpfen, Flaschen, Gläsern, Krügen, Manschetten, Schuhen, Stricken, sogar ein Regenschirmgestell. Münzen, namentlich deutsche, aber auch russische, französische, belgische, von denen die ältesten Paderborner und Soester Gepräge aus dem Jahre 1520 waren[38]). Da nach Metobius' Bericht in Pyrmont 1556 ein Brunnen, der großen Ruf erreichte, entsprang, den die Fachschriftsteller des 16. Jahrhunderts den Neubrunnen nennen[39]), so ist dieser in Übereinstimmung mit den Münzfunden der heutige Brodelbrunnen.

Durch die Ausgrabung wurde unter dem Pflaster des Brunnenplatzes und dem in den letzten Jahrzehnten behufs dessen Erhöhung aufgefüllten Schutte eine Kalktuffschicht aufgedeckt, wie sie bei Mineralbrunnen, welche doppeltkohlensauren Kalk aufgelöst enthalten, angesetzt wird, wenn diese ungefaßt im Wiesengrund austreten.



Abb. 19. Hälse von römischen Sauerbrunnenkrügen vom Scheibrunnen. a und b ist derselbe Krug, von der Seite und von oben gesehen. Nach Hettner[41]).

Unter diesem Kalktuffe lagen abwechselnde und stark gebräunte Schichten von Lehm, stark eisenhaltigem kalkigen Ton und aus Schilf, Gras, Moos, Laub, Strauch- und Baumwurzeln gebildetem Torfe. Auf nachstehendem Profile (Abb. 17) habe ich, schreibt Ludwig, eine genaue Abbildung der südöstlichen Seite der Ausgrabung eingezeichnet. In den schwärzer angelegten Torfschichten D D stecken die Baumwurzeln fest, sie gehören in oberen Lagen Erlen und Haseln, tiefer bei c Buchen und endlich bei d einem etwa 3 Fuß dicken ungewandenen Lindenbaume mit 200 Jahresringen an. In dem unteren Torfe bei c und d lagen viele Fruchtkerne von der wilden Kirsche, von Schlehe, Buchecker, Haselnuß, auch Eicheln, Lindenfrüchte u. dgl. m. Der Splint des Lindenbaumes, Moos und Holzschwämme an seiner Oberfläche fanden sich gänzlich in Schwefeleisen umgewandelt oder damit imprägniert, während sonst weder im Torfe, noch im Ockerabsatze der Quellen diese Substanz entdeckt werden konnte.

Das Vorkommen festgewurzelter Bäume in den sich wiederholenden Torfschichten beweist klar, daß das Terrain um die Quellen allmählich durch Aufschlämmung vom nahen Bomberge her erhöht wurde. Als der Lindenbaum d, dessen Wurzel 12 Fuß tief unter der jetzigen

Oberfläche stak, grünte, trat kurz oberhalb des Brodelbrunnens, da wo im Plane II (Abb. 18) die Trinkhalle und der Pyrmonter Stahlbrunnen (V) angegeben sind, noch der Buntsandstein unbedeckt hervor, jetzt liegen 5—6 Fuß Torf und Ocker auch auf ihm. Seit jener Zeit wurden die Pyrmonter Sauerquellen durch die allmähliche Erhöhung des Terrains zu immer höheren Ausflüssen und immer weiter gegen den Bergabhang herauf gedrängt. Als jener Lindenbaum grünte, waren der jetzige Brodelbrunnen I, sowie die Quellen IV und V wahrscheinlich noch gar nicht vorhanden, die Quellen II und III aber, welche durch die Ausgrabung wieder aufgedeckt wurden, lieferten damals allein gasreiches Wasser.

Am Fuße des erwähnten, offenbar durch die Quelle, über welche er in schiefer Lage hingestürzt war und welche er teilweise dadurch verstopft hatte, zum Teil in Schwefelkies um-



Abb. 20. Die Heilquelle von Umeri. Silberschale aus Castro Urdiales bei Santander. Aus Hübner[42].

gewandelten Lindenbaums d. entdeckte man bei a ein bronzenes, außen emailliertes Opfergefäß (von künstlerisch hoher Bedeutung, abgebildet bei Ludwig); bei b c aber lagen zwischen Moos, Gras und Laub, nicht im Quellocker, sondern im alten Waldboden, somit bestimmt nicht in der Quelle II, drei Münzen von Domitian, Trajan und Caracalla, etwa ein Dutzend Schnallen und über 200 Fibeln von verschiedener Form. Nahe an 200 Fibeln, 10 Ringe und zwei Münzen habe ich selbst mit eigenen Händen, als ich nach verschwefelkiesten Früchten suchte, auf der mit b c bezeichneten, kaum 9 Quadratfuß umfassenden Fläche aufgenommen, von anderen wurden auf demselben Platze wohl noch 100 Fibeln und Ringe gefunden, an keiner anderen Stelle der Ausgrabung kam aber etwas Ähnliches vor; das emsigste Nachsuchen blieb ohne Erfolg. Die Dicke der Schicht, in welcher diese Dinge lagen, betrug kaum 2½ Fuß, unter und über ihr war Schlamm und Torf der. Ein kleiner bronzener Löffel ward außerdem im aus-

geschöpften Schlamme aufgefunden, es ist aber zweifelhaft, ob er neben jenen Münzen und Fibeln gelegen hat; wahrscheinlich lag er in höherer Schicht. Der Finder lieferte ihn später ab.

Zwischen den Quellen I und II und zwischen II und III wurden in derselben Tiefe, worin die Fibeln lagen, noch Reste von zwei roh gearbeiteten hölzernen Schöpfgefäßen aufgedeckt. Das Holz daran war sehr weit zerstört, so daß sie sich beim Austrocknen in Splitter aufklüften[39].

Die Sauerbrunnen hat man wohl nur zum Trinken gebraucht, nicht in ihnen gebadet. In der Wetterau sind sie häufig, und trotz zahlreicher römischer Funde und der guten Durchforschung des Bodens fand man keine Badeanlage an ihnen, wohl aber Beweise ihres Gebrauchs.

Beim Dorf Okarben liegt ein großes Kastell mit anschließendem Lagerdorf und ungefähr 700 m davon eine Niederlassung am Selzerbrunnen. Es sind Fundamentmauern eines breiten Hauses, über denen verästeter Boden lag. Darin fand man römische Scherben, Ziegel und eine Münze. Unter den Scherben waren Krughälse, welche vollkommen übereinstimmten mit einem Teil der im Barackenschutt und in den Gräben des Okarber Kastells und einigen in der Umgebung des Selzerbrunnens gefundenen Exemplaren.

Es sind kleine ein- und zweihenklige Krüge aus rötlichem und grauem Ton. Der mit flacher Rille versehene Henkel greift meist horizontal weit aus. Unter dem flach zylindrischen, manchmal auch trichterförmigen Mundstück ist eine kropfartige Erweiterung des Halses, die vom Bauche des Kruges durch eine siebartig durchlöcherte Querwand getrennt ist (Abb. 19). In der kropfartigen Erweiterung lagen Tonkügelchen, die, je nach der Stellung des Kruges, die Löcher, also den Krug selbst schlossen oder öffneten[40].

Die gleichen Krüge fand man am Ludwigsbrunnen bei Großkarben mit römischen Scherben und im sogenannten Römerbrunnen bei Bingenheim (gewöhnlich bei Echzell genannt) mit römischen Münzen, beim Rosbacher Sauerbrunnen mit einem in den Fundamenten aufgefundenen Brunnenhause[41].

In der Nähe von Bad-Nauheim finden sich zwischen den Dörfern Schwalheim und Dorheim an der Römerstraße von Friedberg nach Echzell mehrere beieinander liegende Sauerbrunnen, deren bedeutendster der Schwalheimer ist. Im Laufe der Zeit holte man über 100 römische Münzen, darunter eine goldene, aus ihm heraus[42 u. 43]. Nicht weit davon, am Faßbrunnen, wurden eine Menge Bruchstücke von Gefäßen mit römischen Töpferstempeln auf einem gepflasterten Platze und in einem dritten, dem Perlbrunnen, etwa 36 römische Münzen gefunden[44–46].

Der Transport von Mineralwasser im großen ist auf einer Silberschale dargestellt (Abb. 20), die bei Santander in Spanien gefunden wurde.

Über diese Heilquelle von Umeri ist nichts weiter bekannt geworden. Sie entspringt im Walde, fließt ins Freie in ein mit Bruchsteinen eingefaßtes Becken und brodelt oder dampft. An ihm stehen Altäre, auf denen der Reiche wie der Arme Opfer darbringen. Ein Sklave schöpft mit einer Schale das Wasser in ein feststehendes Dolium, ein zweiter füllt mit einer zweihenkligen, unten spitzen Amphora das Faß auf dem Wagen, und ein dritter reicht den Trank einem alten Manne[47].

Es sei noch der

Fluß- und Seebäder der Alten

gedacht. Kurbäder in Flüssen werden genannt, so badete man in Kilikien bei Tarsus im Kydnosflusse gegen Podagra. Hektor nimmt das Bad im Xanthos zur Heilung seiner Wunden. Heilkräftige Seebäder hatten die Teer am Vorgebirge Makria in vorhandenen Felshöhlen eingerichtet, teils mit natürlichem Wellenschlag, teils in Prunkgemächern; die hervorragendsten Seebäder hatte an einer vorspringenden Landzunge die Landschaft Chalkis in Jonien, wo auch nach Pausanias die Bäder von Lebedus viel besucht waren, welche die Gäste wegen der Bauten und wegen der Heilwirkung zur Bewunderung zwangen. Eine Vereinigung von Seebädern und Thermalbädern hatte man an der Küste von Dikäarchia (später Puteoli); hier sprudelte heißes Wasser im Meere auf, so daß man den Bau

einer künstlichen Insel nicht scheute, um das Wasser zu warmen Bädern zu benutzen (Pausanias)[32].

Die Küste von Puteoli bis Bajae, namentlich von Bajae selbst, war reich an Bädern, im Meer und auf dem Land. Die Gegend ist durch Erdbeben viel verändert worden und heute malariaverseucht, ihr heutiger Zustand ist auf Abb. 6 wiedergegeben. Man sieht ihr nicht mehr an, daß sich dort das einstige berühmteste Luxusbad der Welt befand.

Aus römischer Zeit haben wir mehrere Abbildungen von ihr. Beloch will in Abb. 8 die Küste von Puteoli, in Abb. 9 die von Bajae sehen[33]. Wir müssen sie aber wegen der teilweisen Übereinstimmung beider und der Angabe des Waldes von Bajae eher ganz nach diesem Ort verlegen. Zu beiden Seiten der Austernbänke (Ostraria) befanden sich vom Ufer ins Meer hinausgebaut die Stagna, das eine auch (auf Abb. 7) als Stagnum Neronis, das andere (auf Abb. 8) als palatium bezeichnet. Soweit man aus der dürftigen Zeichnung etwas schließen kann, war die Anlage in kleine Becken geteilt und nach der Landseite zu vielleicht überwölbt. Die Ostraria sind auf beiden Bildern verschieden. Möglicherweise gehörte der Raum zwischen den Stagnen auch noch zum Bade. Auf Abb. 8 ist er durch je eine Brüstung vom Ufer und vom Meer getrennt, letztere im Meeresboden festgerammt. Es wäre demnach ein vom Meere abgepfählter Badeplatz gewesen, der wohl später (Abb. 7) auch in kleine Becken geteilt wurde. Die Ostraria könnten vor ihnen gelegen haben. Daß man auch für Verschönerung des Ortes sorgte, zeigt die ins Meer hinausgebaute Brücke mit ihren geschmückten Toren und Pfeilern (Abb. 8)*). Von Alexander Severus wissen wir, daß er in Bajae prachtvolle Paläste und andere Bauten aufführte und mit Meerwasser gespeiste Teiche anlegte[34].

Von einem Seebade an der Mündung des Astura (in der heutigen Provinz Rom) will Canina noch bedeutende Überreste gesehen haben, doch der Grundriß, den er in seiner Architectura (III. tav. 143) niederlegte, ist von ihm ergänzt und zum Teil unverständlich. Er kann daher nur allgemeine Anhaltspunkte bieten. Der Eingang führte in einen rechteckigen Peristylhof, an dessen beide Breitseiten Bassins anstießen. Dem Peristylhof schloß sich eine Terrasse an, um die herum zwei große und zahlreiche kleine Piscinen als Einzelbäder vom offenen Meer abgegrenzt waren. Über den ganzen symmetrischen Bau hinaus schob sich der Mittelaxe entlang eine schmälere Terrasse ins Meer vor, welche mit einem Molo in Verbindung stand[35].

Zu einem Luxusseebad hatte sich Kanobus bei Alexandria in Ägypten zur römischen Kaiserzeit entwickelt, das durch zügelloseste Ausschweifungen wie kein anderer Vergnügungsort der damaligen Welt berüchtigt und sprichwörtlich war[35].

Es sei noch erwähnt, daß Asklepiades bei Pleuritis Wein mit Meerwasser vermischt trinken ließ[36].

Endlich waren auch

Reisen zur Wiedererlangung der Gesundheit

ungemein häufig. Mit Recht, sagt Epictet, schicken die Ärzte die an langwierigen Krankheiten Leidenden in ein anderes Land und ein anderes Klima. Bei einer großen Anzahl von Übeln, als anhaltendem Kopfschmerz, Geisteskrankheit, Lähmung, Wassersucht, Blasenleiden, ganz besonders aber bei beginnenden Brustkrankheiten und bei Blutauswurf empfahlen die Ärzte Seereisen und Veränderung des Klimas; aus Italien wurden die Schwindsüchtigen (für welche auch eine lange Fahrt auf dem Meere an sich als zuträglich galt) gewöhnlich nach Ägypten oder nach Afrika geschickt. Galen sagt, daß manche, die wegen eines Lungengeschwürs von Rom nach Afrika gereist waren, scheinbar ganz hergestellt zurückkehrten und wirklich einige Jahre gesund blieben; doch bei unzweckmäßiger Lebensweise erfolgten Rückfälle des Übels. Zuweilen wurde ihnen auch der Aufenthalt in Nadelholzwäldern oder eine Milchkur im Gebirge oder an einem hoch gelegenen Orte in der Nähe der See angeraten. Galen empfiehlt hierzu besonders wegen seiner Lage, seiner Luft,

*) Eingehende Schilderungen des Badelebens von Bajae bei Friedländer[62] und Beloch[33].

reicher Vegetation und Viehzucht Stabiae (Castellamare). Noch im 6. Jahrhundert war der Milchberg (Mons Lacticus) bei Stabiae ein Kurort, hauptsächlich für Schwindsüchtige[17]).

Mit dem Verfall des römischen Reiches sank auch das Badewesen. Viele Bäder wurden von Menschenhand zerstört, andere zerfielen. Erdbeben gaben zuweilen die Ursache ab. Nur selten wurden sie wieder, und dann nur mit Ausnahmen in der alten Pracht erbaut.

Das

Mittelalter

begnügte sich mit einfacheren Einrichtungen, zuweilen unter Verwendung der alten, häufiger wurden sie neben ihnen oder auch auf ihnen angelegt, schon weil der Boden



Abb. 21. Die Bäder von Abano c. 1590—1600*). Aus Vandellius[18]).

mit der Zeit gewachsen war, und dann benutzte sie meist, mit Ausnahme einiger alt berühmter oder bald berühmt gewordener, nur die Bevölkerung der nächsten Umgebung.

Abano, das der Hunnenkönig Attila 455 beinahe ganz zugrunde gerichtet haben soll, ließ Theoderich der Große nach einem Briefe seines Geheimschreibers Cassiodor an den patavinischen Baumeister Aloysius mit Bädern und Palästen aus dem Schutt noch einmal neu erstehen, bis auch diese vom Langobardenkönig Agilulph XIV. 601 zerstört wurden. Dann erwähnt es (auch die Schlammbäder) erst Johannes de Dondis (bis 1380 Arzt in

*) Die Zeitbestimmung geschah auf Grund der dargestellten Kleidung durch Prof. Doege, Direktorialassistenten an der Freiherrlich Lipperheideschen Kostümbibliothek in Berlin.

Padua) wieder, und nach Savonarola wurde es auch um 1440 zahlreich von Gästen aus Italien und Deutschland besucht [8-10]; die Einrichtungen zu Ende des 15. Jahrhunderts (Abb. 21) zeigen nichts von Pracht, man hatte sich begnügt, das praktische Bedürfnis zu befriedigen.



Abb. 22. Balneum Plumbers (Plombières in den französischen Vogesen) 1553. Aus Conrad Gesner[14]. Nach Martin[9].

Mit dem 14. und 15. Jahrhundert trat für die ehemals in besonderem Ruf gestandenen Heilquellen Italiens wieder ein gewisses Aufleben, eine Zeit besserer Beachtung und einiger Wiederherstellung, auch Regelung des Gebrauchs ein. Und

hierzu trugen schon einige Ärzte*) aus den Schulen von Salerno und Neapel (im 12.—14. Jahrhundert), teils die Ärzte des 15. und noch mehr des 16. Jahrhunderts durch die Empfehlung der vorzüglichsten bei[1]).

In Deutschland finden wir die Quellen zwar benutzt, doch nur von wenigen haben wir vor dem 16. Jahrhundert Nachrichten von Ärzten, bis am Ende des Jahrhunderts eine und die erste gedruckte Balneologie erschien, die nicht nur deutsche, sondern auch auswärtige, namentlich italienische Bäder mit kurzen, oft treffenden Nachrichten über ihre Besonderheiten, ihre Heilanzeigen und Gebrauch, sowie eine allgemeine Balneologie bringt. Sie ist in Versen und vom Barbier und Meistersinger Hans Foltz

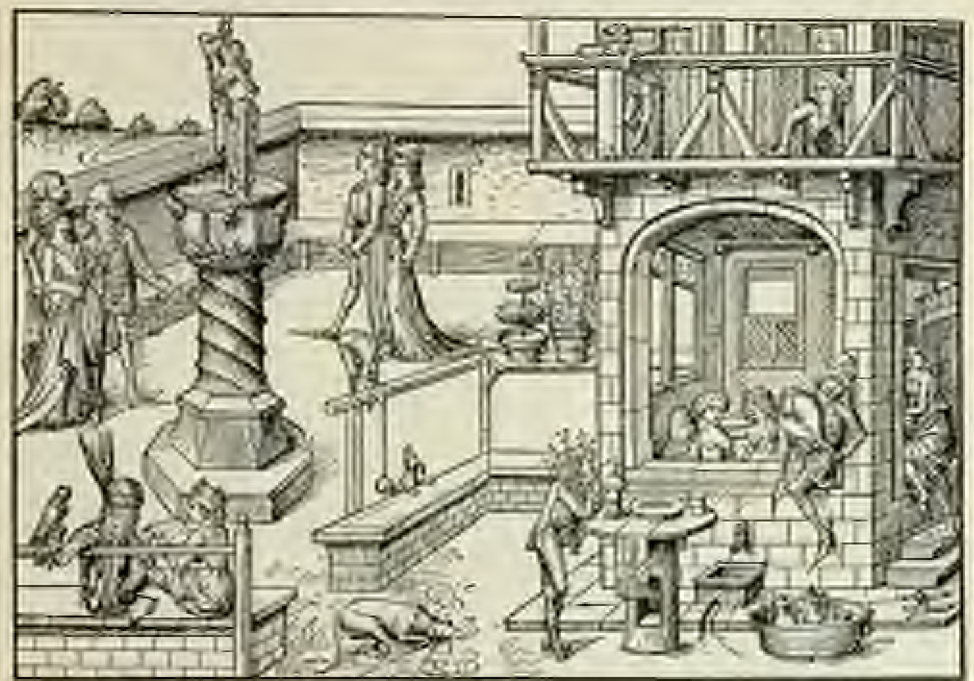


Abb. 23. Geselliges Treiben in einem kleinen Mineralbade am Bodensee im 15. Jahrhundert. Aus dem mittelalterlichen Hausbuch[illegible]). Nach Martin[illegible]).

verfaßt[illegible]). Dann folgt im 16. Jahrhundert eine verhältnismäßig reiche Literatur, die sich bei Martin[illegible]) zusammengestellt findet.

Die

nachmittelalterliche Zeit,

der ja schon das 16. Jahrhundert angehört, zeigt uns in Italien (Abb. 21), Frankreich (Abb. 22) und Deutschland (Abb. 24) die gleiche Gebrauchsart. Das Baden in der Piscine herrschte vor, meist saß man planlos viele Stunden, oft Tage darin, worüber die Ärzte in Deutschland klagen. Baccius[2]), der Hauptbalneologe Italiens im 16. Jahrhundert, weiß dasselbe von seinen Landsleuten zu berichten, also genau noch wie zu Plinius' Zeiten, und getrunken wurde ebenso wie damals im Übermaße.

Gewöhnlich kehrte sich das Volk nicht an ärztliche Vorschriften. Badeärzte tauchten erst ganz vereinzelt im 16. Jahrhundert auf. Fürsten nahmen ihre Leibärzte mit ins Bad, andere ließen sich zu Hause, falls es überhaupt geschah, beraten.

*) Auszüge ihrer Schriften in der sog. Juntina[illegible]).

Im allgemeinen hielt man aber doch gewisse Regeln inne, die ich zum ersten Male bei Petrus de Tussignano (1336) angegeben finde, die später bedeutend



Abb. 24. Vergnügen in und bei einem Thermalbade 1598. Aus Münster. Nach Martin.

erweitert wurden. Man reinigte den Leib durch Abführen und Schröpfen vor der Kur, nahm während derselben (meist jeden 7. Tag) Schwitzbäder in Verbindung mit Schröpfen, stieg täglich mit der Dauer des Bades bis zum Erscheinen des Badeausschlags und ging dann mit der Zeit im Baden zurück. Ähnlich stieg man beim Trinken mit der Menge des Wassers auf und ab. Gegen ärztliche Vorschrift aß und trank man im Bad. Wo die Anlagen größere waren, sonderten sich die Stände in besonderen Piscinen ab, dann überließ man die großen unter freiem Himmel gelegenen den Armen. So war's mancherorts bis ins 19. Jahrhundert und wohl der Hauptsache nach seit frühmittelalterlicher Zeit.



Abb. 25. Mineralbad aus dem Ende des 17. Jahrhunderts. Gleichzeitige Radierung im germanischen Museum in Nürnberg. Aus Martin).

Wo das Bad gewärmt werden mußte, benutzte man Holzwannen (Abb. 25), die in Reihen nebeneinander standen, die lange Badedauer ließ die Kranken ohne Geselligkeit nicht auskommen.

So spielte sich dann das Kurleben im und beim Bade ab. Musik, Schmausen, Zechen, Tanzen, Kegelschieben, waren die Unterhaltung (Abb. 23 und 24), und dies war bis zum Dreißigjährigen Kriege der Fall[20]).

Von Deutschland aus wurde Plombières in den französischen Vogesen viel besucht, und die euganäischen Thermen bei Padua, vor allem Abano, standen in hohem Ansehen. Im 16. Jahrhundert schrieb Georgius Sabinus aus Brandenburg ein Gedicht zum Preise der patavinischen Heilbäder[67]). Der Dichter und Arzt Lotichius richtete von Baden-Baden aus an seinen Freund, den fränkischen Ritter Erasmus Neustetter eine Elegie, in der er vom glücklichen Himmel Italiens spricht, wo der Aponus heilsamer als die Quelle Badens dampfe[71]). Durch Fangoanwendung in St. Piero bei Abano heilte 1623 Fürst Christian von Anhalt-Bernburg seine durch eine Verwundung in der Schlacht am weißen Berge eingetretene Schulterversteifung aus, nachdem er zuvor in Karlsbad gebadet hatte[74]).

In Italien benutzte man (aus römischer Zeit her) die Thermaldämpfe und die natürlichen Gasbäder, auch die Dusche als Schauer- oder Regenbad (aspersio, impluvium) oder als Tropfbad (Stillicidium)[72]). In Deutschland deuten die Namen Tucia, Ditia für das „Uff sich laßen rinnen und fallen von oben herab“ (1513) auf den italienischen Ursprung[20]).

Die Chemie der Mineralquellen lag im Argen. Hans Foltz sagt zwar von den Warmbädern, daß sie erhitzt von schwefligem „prunst“ durch Erze rinnen, von denen sie ihre Eigenschaft annehmen, als von Salz, Schwefel, Vitriol, Alaun und Salpeter, und daß die Ärzte sie wissen zu probieren[71]). Aber Paracelsus erkennt keine andere Probe auf Mineralien an als die mehr oder weniger große Heilkraft, aus der er auf die wirksamen Mineralien schließt, durch die oder über die das Wasser floß (oder auch auf Kräuter, deren Standort das Wasser passierte) und deren Kräfte es annahm[72]). Sein Schüler Thurneysser war der erste, der die Mineralquellenanalyse systematisch betrieb[74]). Wenn er aber von der Akratotherme Pfäfers die Gewichtsmengen der von ihm gefundenen Bestandteile Magnet, Gold, Kupfer und Schwefel angibt[73]), scheint er praktisch nicht über Paracelsus hinausgekommen zu sein. Im Volk unterschied man Wildbäder zum Baden, die meist Thermen waren, und Sauerbrunnen zum Trinken.

Eine andere Gebrauchsart der Bäder, mehr an die römische anlehnend, finden wir bei den

Völkern des Islam.

Die Türken benutzten die Bäder, wie sie sie trafen, und traten so das Erbe von Byzanz an. Ihren religiösen Vorschriften kamen sie entgegen, so daß nicht viel zu ändern war. Von Düring sagt, daß, um rein zu sein, beim Türken eine Reinigung unter fließendem Wasser nötig ist. Einem Bad in der Wanne muß eine Abspülung im fließenden Wasser folgen, und bei den Heilquellen, die in Bassins benutzt werden, ist sicher ein Raum da, in dem nach dem Bade, vielleicht aus der gleichen Quelle, eine Reinigung vom Bade erfolgen muß[12]).

Dementsprechend waren und sind die Bäder eingerichtet. Sie haben drei oder, wenn man die um den Badesaal herumlaufenden Seitenkabinette mitrechnen will, vier Abteilungen. Die erste ist ein großer Saal zum An- und Auskleiden, auch zum Waschen vor und Ruhen nach dem Bad, das Apodyterium der Römer. Es hat kühle Temperatur, Sofas stehen längs der Wände, und in der Mitte ist ein kühlender Springbrunnen errichtet. Von hier gelangt man in den zweiten Saal, das Tepidarium der Römer, von höherer Temperatur, doch auch durch kühle Springbrunnen gemäßigt,

in dem die bis auf ein Tuch um den Leib und eins um den Kopf Entkleideten sich einige Zeit aufhalten, in dem lauen Wasser, das den Marmorestrich überrieselt, oder in dem Springbrunnen waschen und eine Viertel- bis eine halbe Stunde bleiben. Der dritte Raum ist der Badesaal, eine Rotunde oder Polygon mit einem großen Marmorbassin, worin das Wasser nur die Hälfte seiner ursprünglichen Wärme hat. Aus dem Bad geht man in eins der Seitenkabinette (die Elaeotheria der Alten), in welchem man auf schiefgeneigten Marmorlagern, die fortwährend von heißem Wasser überrieselt werden, ruht, mit Seifenschlamm eingesalbt, massiert und immer wieder begossen wird. Hierauf geht's zum Mittelsaal, dann zum ersten, um auf Divans, in



Abb. 26. Türkisches Bad, gegenwärtig heißes Bassin des Bruckbades in Budapest. Aus Hetmann[2]). Nach Schleyer[3]).

trockene Tücher gehüllt, zu ruhen und zu schlafen. So beschreiben von Hammer und Prokesch die Thermen bei Brussa in Bithynien, im nördlichen Küstenland Kleinasiens[1]).

Bei Brussa liegen heute zwei alte türkische Bäder. Das eine erbaute Sultan Murad I. (1359—1389) auf und mit byzantinischen Resten, es heißt Eski Kaplidscha (altes Bad). Zum Teil ist es noch erhalten und im Betriebe. Es besteht aus einem Auskleideraum mit kleinem Laufbrunnen in der Mitte; die in ein Quadrat eingebaute Kuppel ruht auf 8 Säulen mit byzantinischen Kapitellen und hat einen über den Fußboden um 45 cm erhöhten Umgang für die Ruhelager. Hieran schließt sich ein weiterer Kuppelraum, dessen Fußboden durch das große Schwimmbassin eingenommen wird. Die Kapitelle der tragenden Säulen sind byzantinisch. In das Bassin ist die Quelle geleitet, ein schwefelfreies, eisenhaltiges Wasser von 38°. Einige kleine Nebenräume, teils mit, teils ohne Wannen, andere zum Schwitzen und Ruhen, vervollständigen den Grundriß. Alle Räume sind mit Kuppeln überdeckt, in deren Wölbung Warzen oder Glocken von Glas für die Beleuchtung eingesetzt sind (Abb. des Innern der beiden Haupträume bei Schleyer).

Nicht weit davon liegt ein anderes Thermalbad, Jeni Kaplidscha (neues Bad), in der Anlage dem vorigen ähnlich und laut Inschrift von dem Großwesir Rustem Pascha, dem Schwiegersohn Suleimanns I., des Großen (1520—1566), errichtet. Der 11 m breite Auskleideraum ist mit zwei Kuppeln überwölbt und enthält einen kleinen Springbrunnen. In der Mittelachse der dem Eingang nächsten Kuppel liegen, gleichfalls unter Kuppeln, zwei weitere Haupträume, deren einer das große kreisrunde Schwimmbassin von etwa 14 m Durchmesser und in Wandnischen Ruheplätze, Becken und Laufbrunnen enthält. Die Therme ist stark schwefel- und eisenhaltig und etwa 82° warm. Die Wände sind mit Marmor und Fayencen bekleidet (Abb. des Innern bei Schleyer[17]).

Diesem letzteren Bad im Innern sehr ähnlich ist ein Budapester Thermalbad, das Bruckbad (Abb. 26). In den Jahren 1570—75 errichtete es der Ofener Pascha Mustafa Sokolli auf den Grundmauern eines erzbischöflichen Palais. Seine Kuppel zeigt innen einen

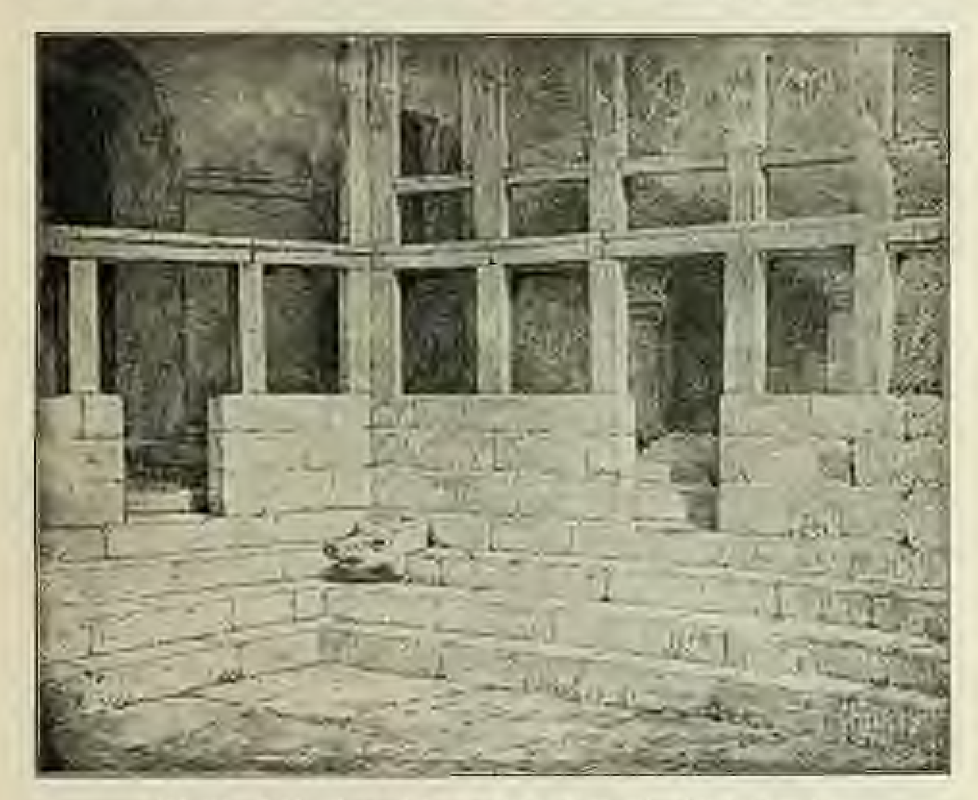


Abb. 27. Caldas de S. Pedro do Sul in Portugal. (Aus Schleyer[17].)

Durchmesser von 11 m, sie hat 56 sternartig, mit farbigen Gläsern ausgelegte Öffnungen und ruht auf 8 achteckigen Säulen. Bis 1883 war es ein für Männer und Frauen gemeinschaftliches Volksbad[17].

Ein ursprünglich maurisches Bad findet sich im nordöstlichen Portugal bei Lamego an den Thermalquellen von Caldas de S. Pedro do Sul, das laut Inschrift schon 1152 vorhanden war, in seiner jetzigen Gestalt der architektonischen Ausbildung nach vielleicht erst um 1500 gebaut sein dürfte. Man sagt, daß es ursprünglich nach dem Vorbilde des Bades am Teich Bethesda beim Schaftore zu Jerusalem angelegt und mit fünf Hallen ausgestattet gewesen sei. Der jetzige Bau enthält in dem Hauptraum ein von drei Stufen begrenztes Bassin, in welches das Thermalwasser durch einen Tierkopf als Wasserspeier geleitet wird. Ringsum zieht sich ein Umgang, den eine steinerne Brüstung von 1 Elle Höhe mit darauf stehenden viereckigen Pfeilern und Steinbalken von dem Bassin trennt (Abb. 27). Die eine Breitseite hat in der Wand eine tiefe Nische (vermutlich zum Auskleiden), von den fünf Türen führen eine

im Freien, eine in die Kapelle der „Mutter Gottes von der Gesundheit" und zwei in einem Nebenraum).

Wenigstens in Deutschland findet

nach dem Dreißigjährigen Kriege

eine gewaltige Veränderung statt. Die Trinkkur wurde Mode der vornehmen Welt. Karlsbad, in dem die Kur bisher der Hauptsache nach im Baden bestanden hatte, wird zum Trinkkurort, Baden-Baden, Baden in der Schweiz, vorher mit die best besuchtesten Thermen, gehen zu kleinen Lokalbädern zurück. Die Führung übernimmt Pyrmont, dessen vornehmes Kurleben das Ideal der Brunnenkurorte wird. Selbst kleine Sauerbrunnen halten es nun für nötig, ihre Trinkkuranlagen, die vorher, wie 1685 zu Aachen (Abb. 28), noch recht dürftig waren, in künstlerischer Weise auszugestalten (Abb. 29).



Abb. 28. Der „Kayserliche Badwasser-Brun" in Aachen 1685. Kupfer von Blondel. Nach Martin.

Gebadet wurde noch, aber die Badekurorte spielten nicht mehr die Rolle wie einst. Die Piscinen unter freiem Himmel sind seltener geworden und fallen als etwas besonderes auf. Auch hüllte man den Körper im Bad mehr als früher (Abb. 30) ein und zog sich in die geschlossenen kleineren Räume, die Badegewölbe, zurück. Der



Abb. 29. Der Carls-Sauerbrunnen im Jahre 1724 (der heutige Sauerbrunnen bei Oberlahnstein). Aus Pitzler.

Sittlichkeitsbegriff war ein anderer geworden. Jetzt badete man kürzer als früher, das Ausschlagbaden erhielt sich nur noch in einigen wenigen Thermen, in denen namentlich Hautkrankheiten behandelt werden.



Abb. 30. Das Herzogbad in Baden bei Wien 1734. Kupfer aus Beschreibung deren Gesundheitsbädern in Österreich unter der Enns[illegible]). Nach Martin[illegible]).

Die Dousche gewann immer mehr an Bedeutung. In Aachen pumpte man sie (Abb. 31), anderwärts legte man Wert auf eine große Fallhöhe, um ebenfalls starken Druck zu erzielen. Gleichen Schritt hielt die Verwendung von Quelldampf zu Schwitzbädern. In Aachen konstruierte der Badearzt Blondel in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts besondere Dampfkasten, bei denen (wie beim alten Ryffschen im 16. Jahrhundert) der Kopf frei blieb (Abb. 32). Weitere Apparate bestanden in Aachen in Zuleitung des Dampfes gegen erkrankte Körperteile (Abb. 33)[illegible]).



Abb. 31. Gleichzeitiger Gebrauch von Dusche und Mineralbad in den alten Stadtbädern zu Aachen 1688. Aus Blondel[illegible]). Nach Martin[illegible]).

In Plombières blieb man bei der römischen Art — solche Räume aus römischer Zeit wurden dort gefunden[illegible]) —, und in diesen steinernen étuves, unter denen die Therme durchfloß, saß man zum Entsetzen des Abbés Calmet fast nackt ohne Licht; die Aachener Kasten schienen ihm weit schicklicher. Während oder nach dem Schwitzen ließ man im Raum die Dousche auf den Kranken fallen (Abb. 34)[illegible]).

Eine neue Zeit brach für das Badewesen mit dem

letzten Viertel des 18. Jahrhunderts

an, deren Vorläufer sich schon zu Beginn des Jahrhunderts zeigten, die neben neuen auch die alten Badekurorte zu Ehren brachte.

In Rousseaus Ruf zur Rückkehr zur Natur liegt die Wiege der Luftkurorte, und das gleichzeitige mächtige Emporblühen der Naturwissenschaften, namentlich der Chemie, machte der alten Spekulation in der Balneologie ein Ende; ja man ging weiter und ahmte die Natur nach, suchte die natürlichen Mineralquellen durch künstliche zu ersetzen und richtete förmliche Kunstbade- und Kunsttrinkkurorte ein. Die Überschätzung ging soweit, daß die Orte mit natürlichen Quellen ihre Bestimmung vergaßen und unter ihre Heilfaktoren die künstlich nachgeahmten auswärtigen berühmten Heilbäder und Wässer anpriesen.



Abb. 32. Entwurf des Aachener Badearztes Blondel zu Dampfbädern von 1688, der zur Ausführung kam. Aus Blondel[77]. Nach Martin[78].

Die führenden Geister zu Anfang des Jahrhunderts waren der Züricher Naturforscher und Arzt Scheuchzer, der hallische Kliniker Friedrich Hoffmann und der englische Arzt Floyer.

Scheuchzer untersuchte unter anderem 1705 die Akratotherme von Pfäfers und kam zu dem Ergebnis, daß dieses Wasser kein Mineralwasser zu nennen sei[75]). Wie sehr die Badeärzte an der alten Lehre festhielten, zeigt kurz darauf (1708) der Pfäferser Arzt Reydt, der aus der Schwere und Farbe des abgesetzten Badsteins auf Gold schloß, besonders aber, weil es „das Herz stärket, und alles in dem Menschen, ad Symetriam, in einen gleichen Wohlstand und Vereinigung der Humores bringet“. Er konnte sich nicht entschließen, die mineralischen Bestandteile fallen zu lassen. Besonders wollte er den Schwefel aus der Zahl der Ingredienzien nicht verstoßen, man merke ihn nur nicht wegen seiner geringen Menge und weil er volatilisch und flüchtig sei. „Es lehren auch die Effectus und Gebrechen, die allda curiert werden und geheylet, die des Schwefels, und keines anderen Eygenschaft seynd.“ [79 u. 80])


Abb. 33. Tuchenbad (in Aachen) oder auf was für Art man den Dampf von dem Wasser auf die kranken Glieder bringt. Kupfer aus der holländischen Übersetzung Blondels von 1727[77]. Nach Martin[78].

Fast gleichzeitig mit Scheuchzer begann Friedrich Hoffmann seine Untersuchungen der Mineralquellen, lehrte sie auch

durch die Kunst nachzumachen, gab hier Heilanzeigen an und umständlich und genau die Art des Gebrauchs der untersuchten Quellen[57]). Sein „Methodus examinandi aquas salubres" erschien in Halle 1703 und in Leiden 1708, „de praecipuis Germaniae fontibus et de earum examine chymico-mechanica" in Halle 1724 und in Ulm 1726. Beide wurden auch ins Englische und Französische übersetzt[58]).

Die nächste und bedeutende Förderung der Mineralquellenanalyse geschah durch den schwedischen Chemiker Tobern Bergmann (1735—1784[60]), für Frankreich waren es Leroy, der mit Bayen und Venel einen Unterricht in der Untersuchung der Heilquellen herausgab, besonders aber Monnet (1734—1817[61]).

Fast zu gleicher Zeit ging von Scheuchzer (dieser durch die Erfolge der Quellen, die er als nicht mineralisch erkannte, bestimmt) und Floyer (auf Grund günstiger



Abb. 34. Plombières 1748. Links: Der in der Schwitzstube befindliche Kranke erhält die Dusche. Rechts: Dusche des aus dem Bade getretenen Kranken. Aus Calmet[19]).

Behandlungsergebnisse mit gewöhnlichem kalten Wasser und Meerwasser, das für ihn zunächst nur kaltes Wasser war) eine Bewegung aus, die mächtig anschwoll und uns schließlich Flußbadeanstalten (auch zu Heilzwecken benutzt), Kaltwasserheilanstalten und Seebäder als mächtige Wettbewerber der alten Heilbäder brachten, wodurch diese zu weiterem Vorwärtsstreben angetrieben wurden.[20])

Das führte zur Anlage von Seebadeanstalten, zunächst in England, etwas später in Frankreich (1767 und 1776), wo zu Dieppe ein Krankenhaus mit Anwendung des Seebades eingerichtet wurde[18]).

In Deutschland machte ein Prediger Janus auf der Insel Juist bei Norderney dem ostfriesischen Medizinalkollegium Vorschläge zur Errichtung eines Seebades in der Nordsee, die aber unbeachtet blieben. Als der Göttinger Professor Lichtenberg von einer seiner Englandreisen, auf der er die Bäder Margate und Deal gebraucht hatte, nach Deutschland zurückkehrte, trat er in seinem Göttinger Taschenkalender 1793 für die Errichtung derartiger Bäder in der Nordsee ein und forderte Wolt-

mann auf, sein Gutachten abzugeben, ob Cuxhaven der geeignete Ort dafür sei. Woltmann verneinte. Er meinte, die friedlichere Ostsee schicke sich besser dazu. Auch der Pyrmonter Badearzt Marcard stand 1793 dem Plane pessimistisch gegenüber, „weil unsere Küsten die für die englischen Bäder so wichtige Wärme des Atlantischen Ozeans entbehrten, auch kein langsam abfallender Sandgrund vorhanden sei, um die Karren hineinzufahren". Hufeland und der Königsberger Professor Metzger wiederholten Lichtenbergs Aufruf. Im folgenden Jahre kündigte der Rostocker Professor Vogel das erste deutsche Seebad in der Ostsee (auf dem Heiligendamm) bei Doberan an, das er im Auftrag und mit Hilfe des Herzogs Friedrich Franz von Mecklenburg-Schwerin zustande brachte. Allerdings war es der Hauptsache nach kein Strandseebad. Man gebrauchte dort zunächst das Meerwasser in Wannen, teils in einem Schiff, teils in einem am Ufer liegenden Badegebäude[26]).

Mit dem Jahre 1756 beginnt die neuere Geschichte der Seereisen, bei denen aber jahrzehntelang neben der Seeluft die Seekrankheit, besonders bei Lungenschwindsucht, als Heilfaktor angesehen wurde[27]).

Den Seebädern folgten die Solbäder. Bis dahin waren sie zu Badezwecken nicht benutzt worden, sie dienten dem Salinenbetriebe. 1801 machten Trampel und Girault als die ersten darauf aufmerksam, daß wir die Seebäder auf dem festen Lande durch die Sole ersetzen können, weil beide an Qualität der Bestandteile sich so gleich sind, daß sie aus einer Quelle zu entspringen scheinen.

Der Ruhm, die erste öffentliche Solbadeanstalt errichtet, die Bedeutung der Sole richtig gewürdigt zu haben, gebührt aber dem Schönebecker Salinenarzt Tolberg, dem Gründer von Bad Elmen. Er hob hervor, daß man die weite Reise zum Seebad spare, die salzhaltige Luft habe man an den Gradierwerken immer, möge der Wind von jeder Richtung kommen, am Meer nur bei Seewind, seekrank würde man auch nicht, und die Sole sei dem Meerwasser gleichwertig.

Die nächste Solbadeanstalt errichtete der hallische Kliniker Johann Christian Reil, oder richtiger gesagt, er gebrauchte neben allen möglichen anderen Arten von Bädern in seiner 1809 in Halle errichteten Universalbadeanstalt auch Solbäder, die schließlich zur Hauptsache wurden. Mit ungemeiner Rührigkeit, auch schriftstellerisch, trat der einflußreiche Mann für die Hebung seiner Gründung ein, in die er selbst, um andere anzufeuern, trotz der ungünstigen Zeiten, einen Teil seines Vermögens steckte. Ein Salon wurde erbaut, sogar ein bedeutendes Theater entstand in kurzer Zeit, man sah die weimarische Gesellschaft, eine der bedeutendsten in Deutschland, in Halle spielen. Ein zweites Lauchstädt war im Entstehen. Nun schossen die Solbadeanstalten wie Pilze aus der Erde[28]).

Was nun folgt, gehört der neuen Zeit an. Für die engere praktische Balneologie seien nur noch die zwei wichtigsten und eingreifendsten Forschungsergebnisse angeführt, die Beachtung der Kohlensäure in den Solbädern als Heilfaktor in der Behandlung Herzkranker (durch den Marburger Professor Friedrich Wilhelm Beneke) und die Entdeckung eines neuen Heilfaktors in den Quellen, des Radiums.

Schriftennachweis.

[1] Harless, Chr. Fr., Die sämtlichen bisher in Gebrauch gekommenen Heilquellen und Kurbäder des südlichen und mittleren Europas, West-Asiens und Nord-Afrikas in alter und neuester Zeit. 1. Bd. Berlin 1846 und 1848. — [2] Vetter, August, Theoretisch-praktisches Handbuch der allgemeinen und speziellen Heilquellenlehre. 2. Ausgabe. 1. Bd. Berlin 1845. — [3] Meliss, J. V., Über die Bäder und Heilquellen der alten Griechen. Österreichische Blätter für Literatur, Kunst, Geschichte usw. 4. Jhg. Wien 1847, Nr. 262—268. — [4] Lersch, B. M., Geschichte der Balneologie, Hydroposie und Pegologie. Würzburg 1863. — [5] Ukert, Fr. Aug., Geographie der Griechen und Römer von den frühesten Zeiten bis auf Ptolemäus. 2. Teil, 1. Abt. Weimar 1821. — [6] Panofka, Der kranke Herakles. Archäologische Zeitung. 5. u. 6. Jhg. N. F. 2. Jhg. Berlin 1848. — [7] Guhl und Koner, Leben der Griechen und Römer. 6. Aufl. von Richard Engelmann. Berlin 1893. — [8] Kurt Sprengels Versuch einer pragmatischen Geschichte der Arzneikunde. 4. Aufl. von Julius Rosenbaum. 1. Bd. Leipzig 1846. — [9] Saglio, Artikel Aquae in Daremberg, Ch. et Saglio, Edm., Dictionnaire des antiquités grecques et romaines. Paris 1873. — [10] Sudhoff, Karl, Aus dem antiken Badewesen I und II. Berlin 1909. — [11] Sudhoff, Karl, Eine Parallele aus babylonischer, hellenischer und hellenistischer Kultur. Zeitschrift für Balneologie. IV. Jhg. Berlin-Wien 1912. — [12] Caryophilus, Paschalis, De Thermis Herculanis nuper in Dacia detectis. Editio III. Trajecti ad Rhenum MDCCXLIII. — [13] Vossische Zeitung vom 24. Dezember 1907. — [14] Herrlich, S., Epidauros, eine antike Heilstätte. Wissenschaftliche Beilage zum Jahresbericht des Humboldts-Gymnasiums zu Berlin. Ostern 1898. Berlin 1898. — [15] Meyer-Steineg, Theod., Kranken-Anstalten im griechisch-römischen Altertum. Jenaer medizinhistorische Beiträge. Heft 3. Jena 1912. — [16] Osann, E., Physikalisch-medizinische Darstellung der bekannten Heilquellen der vorzüglichsten Länder Europas. 2. Aufl. Berlin 1839 bis 1843. — [17] Hertzberg, Gustav Friedrich, Die Geschichte Griechenlands unter der Herrschaft der Römer. 2. Teil. Halle 1868. — [18] Friedländer, Ludwig, Darstellungen aus der Sittengeschichte Roms in der Zeit von Augustus bis zum Ausgang der Antonine. 8. Aufl. 2. Teil. Leipzig 1910. — [19] Friedländer, Ludwig usw. 3. Teil. Leipzig 1910. — [20] Gasis, Demetrius, Über die Heilquellen Griechenlands. Zeitschrift für Balneologie. 1. Jhg. Berlin 1909 (mit geschichtlichen Angaben). — [21] Greppo, J. G. H., Études archéologiques sur les eaux thermales ou minérales de la Gaule à l'époque romaine. Paris 1846. — [22] Höfler, M., Gallokeltisches Badewesen. Zeitschrift für Balneologie. 4. Jhg., Nr. 2, 3 und 6. Jhg., Nr. 20. — [23] Naegeli-Akerblom, H., Keltischer Heilquellenkultus in galloromischer Zeit. Zeitschrift für Balneologie. 1. Jhg., Nr. 11. — [24] Roß, Ludwig, Reisen auf den griechischen Inseln des Ägäischen Meeres. 3. Bd. Stuttgart und Tübingen 1845. — [25] Heierli, J., Die bronzezeitliche Quellfassung von St. Moritz. Anzeiger für schweizerische Altertumskunde. Neue Folge. IX. Bd. 1907, 4. Heft. Zürich 1908. — [26] Artikel Aquae in Paulys Real-Enzyklopädie der klassischen Altertumswissenschaft. Neue Bearbeitung, herausgegeben von Georg Wissowa. 2. Bd. Stuttgart 1896. — [27] Pfretzschner, Ernst, Die Grundrißentwicklung der römischen Thermen. Zur Kunstgeschichte des Auslandes. Heft 65. Straßburg 1909. — [28] Jireček, Const., Archäologische Fragmente aus Bulgarien. IV. Das Pontusgebiet und der östliche Haemus. Archäologisch-epigraphische Mitteilungen aus Österreich-Ungarn. Jhg. X. Wien 1886. — [29] Mollière, Humbert, Mémoire sur le mode de captage et l'aménagement des sources thermales de la Gaule romaine. Extrait des mémoires de l'académie de Lyon. Lyon 1893. — [30] v. Düring, Bäder und hygienische Kultur im Orient. Veröffentlichungen der deutschen Gesellschaft für Volksbäder. IV. Bd., Schlußheft. Berlin 1908. — [31] Bellermann, Christian, Erinnerungen aus Südeuropa. Berlin 1851. — [32] Gsell, Stéphane, Les monuments antiques de l'Algérie. Tome I. Paris 1901. — [33] Schleyer, W., Bäder und Badeanstalten. Leipzig 1909. — [34] Klüber, Joh. Ludw., Beschreibung von Baden bei Rastatt und seiner Umgebung. Tübingen 1810. — [35] Wagner, Ernst, Fundstätten und Funde aus vorgeschichtlicher, römischer und alemannisch-fränkischer Zeit im Großherzogtum Baden. 1. u. 2. Teil. Tübingen 1908 u. 1911. — [36] Lersch, B. M., Die Ruinen des Römerbades zu Aachen. Aachen 1878. — [37] Rhoen, C., Die römischen Thermen von Aachen. Aachen 1890. — [38] Calmet, Traité historique des eaux et bains de Plombières, de Bourbonne, de Luxeuil, et de Bains. Nancy 1748. — [39] Martin, Alfred, Deutsches Badewesen in vergangenen Tagen. Nebst einem Beitrag zur Geschichte der deutschen Wasserheilkunde. Jena 1906. — [40] Badenweiler, Thermalbad und Luftkurort im badischen

Schwarzwald. Kurverwaltung Badenweiler. — [40]) (Gerberti) Historia nigrae silvae. Tomus II. Typis San Blasianis 1788. — [41]) Kraus, Franz Xaver, Die Kunstdenkmäler des Großherzogtums Baden. 5. Bd. Tübingen und Leipzig 1901. — [42]) Preuschen, August Gottlieb, Denkmäler von alten phisischen und politischen Revolutionen in Deutschland, besonders in Rheingegenden für reisende Beobachter. Frankfurt a. M. 1787. — [43]) Becker, J., Zur Urgeschichte des Rhein- und Mainlandes. III. Mythologische Namen römisch-keltischer Badeorte in Gallien, und IV. Rheinländische Heilbäder und Mineralquellen in Römerzeiten. Archiv für Frankfurts Geschichte und Kunst. N. F. 3. Bd. Frankfurt a. M. 1865. — [44]) Klein, Josef, Der Tönnissteiner Heilbrunnen zur Römerzeit. Jahrbücher des Vereins von Altertumsfreunden im Rheinlande. Heft LXXXIV. Bonn 1887. — [45]) Schannat, Johann Friedrich, Eiflia illustrata. Übersetzt von Georg Bärsch. Bd. III, 2. Abt., 2. Abschn. Aachen u. Leipzig 1854. — [46]) Scherrer, A., Schicksale einer deutschen Mineralquelle während 2000 Jahre. Vortrag bei der Generalversammlung der Mineralquellen-Interessenten im September 1903. Cochem 1906. — [47]) Ludwig, Rudolph, Der Fund von Pyrmont. Jahrbücher des Vereins von Altertumsfreunden im Rheinlande. Heft XXXVIII. Bonn 1865. — [48]) Bodewig, R., Kastell Ems in: Der obergermanisch-rätische Limes des Römerreiches. Lief. XXXVI, aus Band I B. Nr. 4. Heidelberg 1912. — [49]) Henzen, W., Altertümer aus Vicarello. Rheinisches Museum für Philologie. N. F., 9. Jhg. Frankfurt a. M. 1854. — [50]) Jahn, Otto, Bacchischer Hermendienst. Silberbecher von Vicarello. Archäologische Zeitung. 25. Jhg. Berlin 1867. — [51]) Lehne, Historische Ansichten über Nierstein und seine Heilquellen in: Das Sirona-Bad bei Nierstein und seine Mineralquellen. Mainz 1827. — [52]) v. Jaumann, Colonia Sumlocenne. Rottenburg a. Neckar unter den Römern. Stuttgart u. Tübingen 1840. — [53]) Conradi Gesneri excerptorum et observationum de thermis (1553) in: De balneis omnia quae extant apud Graecos, Latinos, et Arabas. Venetiis apud Iuntas 1553. — [54]) Fricker, Barth., Geschichte der Stadt und Bäder zu Baden. Aarau 1880. — [55]) v. Olfers, Der Fund am Pyrmonter Brunnen. Archäologische Zeitung. 22. Jhg. Berlin 1864. — [56]) de Rossi, G. B., Topografia delle spiagge di Baja graffita sopra due vasi di vetro. Bullettino archeologico napolitano. Nuova serie. Anno I. Napoli 1853. — [57]) Jordan, H., Die Küste von Puteoli auf einem römischen Glasgefäß. Archäologische Zeitung. N. F., 1. Bd. Berlin 1868. — [58]) Beloch, J., Campanien. Berlin 1879. — [59]) Wolff, Georg, Die südliche Wetterau in vor- und frühgeschichtlicher Zeit. Frankfurt a. M. 1913. — [60]) Ludwig, Rudolph, Die alten Salinen bei Bad Nauheim. Archiv für hessische Geschichte und Altertumskunde. 11. Bd. Darmstadt 1867. — [61]) Martin, A., Römische Münzfunde in den Schwalheimer Sauerbrunnen bei Bad-Nauheim. Friedberger Geschichtsblätter. Heft II. Friedberg 1910. — [62]) Martin, Alfred, Zweite Mitteilung über Münzfunde in den Schwalheimer Sauerbrunnen bei Bad-Nauheim. Bad-Nauheimer Jahrbuch, 1. Jhg. Bad-Nauheim 1911. — [63]) Das Kastell Okarben (Streckenkommissar Georg Wolff) in: Der obergermanisch-rätische Limes der Römerzeit. Lfg. XVI, herausgegeben von F. Hettner. Heidelberg 1902. — [64]) Hübner, E., Die Heilquelle von Umeri, Silberschale aus Castro Urdiales bei Santander. Archäologische Zeitung. N. F., 6. Bd. Berlin 1874. — [65]) Sprengel, Kurt, Versuch einer pragmatischen Geschichte der Arzneikunde. 2. Teil, 3. Aufl. Halle 1823. — [66]) [Stimmer], Die Heilquelle Aponus in den früheren Jahrhunderten. Programm des Gymnasiums in Oppeln. 1841. — [67]) Köstl, Franz, Die Euganeen und ihre unter dem allgemeinen Namen Bäder von Abano berühmten heißen und kalten Mineralquellen-Gruppen, nebst dem kräftigen Schwefel-Mineralschlamme. Wien 1843. — [68]) Vandellius, Dominicus, Tractatus de thermis agri patavini. Patavii MDCCLXI. — [69]) De balneis omnia quae extant apud Graecos, Latinos, et Arabas, tam medicos quam quoscumque ceterarum artium probatos scriptores. Venetiis apud Iuntas MDLIII. — [70]) Foltz, Hans, Meistersinger und Barbier, Dises puchlin saget von allen paden die von natur heiß sein. Nürnberg c. 1480. Neudruck Straßburg 1896. — [71]) Dierbach, Beiträge zur Geschichte der Gesundbrunnen und Heilbäder im 16. Jahrhundert. Hufelands Journal der praktischen Heilkunde. LXVI. Bd., 3. Stück. Berlin 1831. — [72]) Schreiber, A., Baden in der Marggrafschaft. Karlsruhe 1811. — [73]) Krause, G., Tagebuch Christians des Jüngeren, Fürst zu Anhalt. Leipzig 1858. — [74]) Martin, Alfred, Von Paracelsus bis Scheuchzer. Zentralblatt für physikalische Therapie und Unfallheilkunde. Bd. 1, (Heft 5, 1904). Wien und Berlin 1905. — [75]) Schelenz, Hermann, Geschichte der Pharmazie. Berlin 1904. — [76]) Hofmann, Theobald, Die Bäder der ungarischen Hauptstadt. Deutsche Bauzeitung. 25. Jhg. Berlin 1891. — [77]) Mittelalterliches Hausbuch. Bilderhandschrift des 15. Jahrhunderts. Herausgegeben vom germanischen Museum. Leipzig 1866. — [78]) Cosmographey: das ist, Beschreibung aller Länder, Herrschafften und fürnemesten Stetten des gantzen Erdbodens. Erstlich durch Herrn Sebastian Munster . . . gebessert; jetzt . . . bis ins MDXCVIII. jar gemehret. Basel. — [79]) c. S., J. A. C., Eigentliche Beschreibung deren be-

rühmten dreyen Gesundheits-Bädern in dem Ertz-Herzogthum Österreich unter der Enns, als Baaden, Teutsch-Altenburg und Pyrawarth. Nürnberg u. Wien 1724. — [illegible]) Blondel, Franciscus, Außführliche Erklärung vnd augenscheinliche Wunderwirckung deren heylsamen Badt- vnd Trinckwasseren zu Aach. Aach 1688. — [illegible]) Blondel, Franziskus, Thermarum Aquisgranensium et Porcetanarum elucidatio, et thaumaturgia. Editio III. Aquisgrani 1688. — [illegible]) Blondel, Franciscus, Beschryving van de ... Stadt Aken (von J. du Vivier herausgegeben). Leiden 1727. — [illegible]) Fitzler, Andreas, Gründlich-aufrichtige Beschreibung des Gesundheits vulgo, Carber Salzbrunnens, in dem Kayserl. Burg-Friedbergischen Territorio, zwischen Groß-, Klein- und Ocarben gelegen. Frankfurt am Mayn MDCCXXIV. — [illegible]) Martin, Alfred, Neue Gesichtspunkte zur Geschichte des Badewesens und der Sittlichkeit in Deutschland. Deutsche medizinische Wochenschrift 1913, Nr. 4 u. 5. — [illegible]) Martin, Alfred, Historisches aus dem Badewesen. Berliner klinische Wochenschrift 1907, Nr. 14. — [illegible]) Sprengel, Kurt, Versuch einer pragmatischen Geschichte der Arzneykunde. 3. Aufl., 5. Teil. Halle 1828. — [illegible]) Dannemann, Friedrich, Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange. 3. Bd. Leipzig 1911. — [illegible]) Friedrich, Edmund, Die Seereisen zu Heil- und Erholungszwecken, ihre Geschichte und Literatur. Berlin 1906. — [illegible]) Martin, Alfred, Das deutsche Heilbadewesen bis zur Urgeschichte der Seebäder. Balneologische Zeitung 1912.

Klischees, bzw. Galvanos der Abbildungen überließen uns das Schweizerische Landesmuseum in Zürich für 4 und 5, der Verlag für Architektur, Technik und Gewerbe von Carl Scholtze (W. Junghans) in Leipzig für 8, 9, 15, 26 und 27, die Kurverwaltung von Badenweiler für 13, Herr Ingenieur Scherrer in Bad Ems für 16, der Verlag von Eugen Diederichs in Jena a. S. für 24, 25, 28, 31, 32 und 33 und der Verlag von Georg Thieme in Leipzig für 30. Allen sei dafür hier bestens gedankt.

Allgemeine naturwissenschaftliche Grundlagen der Balneologie und medizinischen Klimatologie.

Abschnitt A.

Geologie der Mineralquellen und Thermen, der Mineralmoore und der Mineralschlamme.

Von Geh. Bergrat Prof. Dr. Keilhack (Berlin),
Abteilungsdirigenten der Kgl. Preuß. Geologischen Landesanstalt.

Einleitung.

An ausgewählten Stellen entspringen dem Schoß der Erde Quellen, die sich entweder durch reichlichere Beimengung von gelösten Salzen oder durch nennenswerten Gasgehalt oder durch erhöhte Temperatur, in vielen Fällen auch durch mehrere dieser Eigenschaften von den gewöhnlichen Trinkwasserquellen unterscheiden. Wir begegnen solchen Quellen im Flachland und im Gebirge, in lockeren und festen Gesteinen, in schichtigen und eruptiven Bildungen, in den Tälern und im Hochgebirge, in den warmen und in den kalten Zonen der Erde, so daß auf den ersten Blick ihr Auftreten an keinerlei Gesetze gebunden zu sein scheint.

Verfolgt man aber ihre geographische Verbreitung und ihre Beziehungen zum geologischen Bau ihrer Ursprungsgebiete näher, so erkennt man ohne weiteres einmal, daß ähnlich zusammengesetzte Quellen gern gruppenweise auftreten, und sodann, daß bestimmte Gebiete der Erde vor anderen bevorzugt sind. Und zwar ergeben sich solche Gesetzmäßigkeiten sowohl rücksichtlich der Häufigkeit der Quellen, als auch in bezug auf ihre chemische Zusammensetzung und Temperatur. Selten nur finden wir sie in den von ausgedehnten Schuttablagerungen der Eiszeit erfüllten Flachlandsgebieten Mitteleuropas, während wir eine auffällige Häufung besonders von heißen Quellen an solchen Stellen der Erde beobachten, an denen entweder in verhältnismäßig wenig weit zurückliegender Zeit vulkanische Kräfte ihr Spiel trieben, oder wo größere Bruchlinien die Ränder von Gebirgen begrenzen.

Während in den Schuttlandböden Norddeutschlands beispielsweise der Mineralgehalt der hier auftretenden Quellen sich im wesentlichen auf Karbonate von Kalzium, Magnesium und Eisen, sowie auf Kochsalz beschränkt, finden wir die Gebirgsgegenden unseres Vaterlandes reich ausgestattet mit Quellen, in denen Kohlensäuregas, Sulfide und Sulfate eine wesentliche Rolle spielen. Weiter aber läßt sich, wenn man kritisch diese Eigenschaften der einzelnen Mineralquellen rücksichtlich ihres chemischen Gehalts und ihrer Temperatur betrachtet, ohne weiteres erkennen, daß zwischen den

Anmerkung. In mehreren Abschnitten wurde des Verfassers „Lehrbuch der Grundwasser- und Quellenkunde", II. Aufl., 1917, Verlag von Gebr. Borntraeger in Berlin, ausgiebig benutzt.

gewöhnlichen, im menschlichen Haushalt genutzten Grundwassern und Quellen und denen, die wir als Mineralquellen oder Thermen bezeichnen, ein grundsätzlicher Unterschied nicht vorhanden ist, daß beide vielmehr durch zahllose Übergänge so unmerklich verbunden sind, daß es in vielen Fällen schwierig zu sagen ist, ob eine Quelle noch unter den Begriff der Mineral- oder Thermalquellen entfällt oder nicht. Aus diesen Gründen läßt sich von vornherein schon der Schluß ableiten, daß die Gesetze, die die Bewegung des Grundwassers im Boden und sein Zutagetreten in Form von Quellen beherrschen, auch in vollem Umfang für den uns hier beschäftigenden Gegenstand Gültigkeit haben.

Vom geologischen Standpunkt aus ergeben sich danach für die Betrachtung der Mineralquellen und Thermen folgende Gesichtspunkte:

1. die Herkunft des Wassers,
2. die Entstehung der Mineralquellen,
3. die Veränderlichkeit der Quellen,
4. die Herkunft der in ihnen enthaltenen festen oder gasförmigen Bestandteile,
5. die Ursachen der erhöhten Temperatur in Thermen,
6. die Ablagerungen der Quellen über und unter der Erde,
7. die Beziehungen zwischen Mineralquellen und gewöhnlichem Grundwasser.

Zum besseren Verständnis des in diesen sieben Abschnitten zu behandelnden Stoffs ist es erforderlich, eine Anzahl geologischer Bemerkungen vorauszuschicken, die sich auf die allgemeinen Gesetze der Wasserbewegung im Boden beziehen.

1. Geologische Vorbemerkungen.

Die erste Frage, die uns hier zu beschäftigen hat, ist die nach der Wasserführung der einzelnen Gesteine unserer Erdrinde und den sie beherrschenden Gesetzen. Nach der Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, festzuhalten und weiterzuleiten, können wir unsere Gesteine in eine Reihe von Gruppen einteilen, die mit solchen Gesteinen beginnt, welche das Wasser weder in nennenswerten Mengen aufzunehmen, noch es weiterzuleiten vermögen, und mit solchen endigt, die große Mengen von Wasser aufschlucken und es mit Leichtigkeit weiter fortleiten können. Einen ausgezeichneten Typus der ersten Gruppe stellt der Granit dar. Wenn man ein frisch dem Steinbruch entnommenes Stück Granit wägt und es nach völligem Abtrocknen an der Luft abermals wägt, so erhält man eine kleine Gewichtsabnahme, die auf das aus dem Gestein entwichene Wasser zurückzuführen ist. Dieses im Gestein enthaltene Wasser wird mit dem Namen Bergfeuchtigkeit bezeichnet und ist allen Gesteinen, allerdings in verschiedener Menge, eigen. Anderes Wasser, als diese geringe Menge von Bergfeuchtigkeit vermag der Granit nicht aufzunehmen, er ist also undurchlässig aber auch wenig wasseraufnahmefähig.

Zu diesen als undurchlässig und als außerordentlich wenig wasseraufnahmefähig zu bezeichnenden Gesteinen gehören alle unsere hohlraumfreien massigen kristallinischen Eruptivgesteine und die weitaus meisten metamorphen kristallinischen Schiefer, sowie alle kristallinischen Sedimentgesteine, z. B. der Marmor und der Quarzit.

Eine zweite Gruppe von Gesteinen wird von solchen gebildet, die das Wasser in erheblichen Mengen aufzunehmen vermögen, aber nicht imstande sind, es weiterzuleiten. Ein typisches Beispiel ist der plastische Ton. Wenn wir einen Würfel von völlig lufttrockenem Ton mit Wasser betropfen, so wird dieses begierig aufgesaugt und verschwindet sofort, während gleichzeitig der Tonwürfel an Kantenlänge zunimmt,

Mit dieser Zugabe von Wasser kann man bis zu einem gewissen Moment fortfahren, bis zu dem Augenblick nämlich, in welchem der Ton das Maximum von Wasser, welches er zu beherbergen vermag, in sich aufgenommen hat. Jeder folgende Tropfen, der jetzt noch hinzukommt, dringt nicht mehr in den Ton ein, sondern bleibt auf der Oberfläche des Würfels als Flüssigkeit stehen, und auf seiner Unterseite fließt kein Tropfen Wasser ab. Der Ton hält also das aufgenommene Wasser außerordentlich energisch fest und wird durch Aufnahme einer ganz bestimmten Wassermenge gegenüber neuem Wasser zu einem vollständig undurchlässigen Gestein. Die Wassermasse, die von derartigen Gesteinen aufgenommen werden kann, ist außerordentlich viel größer als bei den kristallinischen undurchlässigen Gesteinen. Die durchschnittliche Wasseraufnahmefähigkeit unserer tonigen Gesteine liegt zwischen 30 und 50%. Zu dieser Gruppe gehören nicht nur die reinen plastischen Tone, sondern auch eine große Anzahl von tonigen Gesteinen, die Beimengungen enthalten und dadurch in ihrem petrographischen Charakter wesentlich beeinflußt werden. So vermögen die Tone eine sehr große Menge von Sand aufzunehmen, und zwar mehr als die Hälfte ihres Gesamtgewichts, ohne die Eigenschaft der Wasserundurchlässigkeit zu verlieren. Durch Aufnahme von fein verteiltem kohlensauren Kalk gehen die Tone in Mergel über. Auch diese Veränderung beeinflußt die Wasseraufnahmefähigkeit höchstens in günstigem Sinne, und dasselbe ist der Fall, wenn bei der Aufnahme von Dolomit und Gips eine Umänderung des Tones in Dolomitmergel und Gipsmergel erfolgt. So nimmt Flammenmergel und Liasmergel 475 Liter, ein kieselhaltiger Ton von Bresse sogar 525 Liter pro cbm auf.

Eine dritte Gruppe wird von Gesteinen gebildet, die das Wasser ebenfalls mit großer Begier und in großen Mengen aufschlucken, aber beim Hinzukommen von immer neuen Wassermassen dieselben, der Schwere folgend, nach unten hin entweichen lassen. Solche Gesteine besitzen also ein langsames Leitungsvermögen für das flüssige Wasser. Ein gutes Beispiel bildet unter den festen Gesteinen die Schreibkreide, unter den losen Gesteinen der Löß. Die Schreibkreide vermag je nach ihrer wechselnden Zusammensetzung 144—439 Liter Wasser im cbm aufzunehmen und es dann beim Hinzukommen weiterer Mengen fortzuleiten, allerdings so langsam, daß für die Zurücklegung einer Vertikalstrecke von 1 m etwa zwei Tage Zeit erforderlich sind. Auch die oolithischen Kalksteine besitzen ein sehr erhebliches Wasseraufnahmevermögen (130 bis 170 Liter im cbm), manche Dolomite sogar über 200 Liter, wogegen dichte Kalksteine nur 15—25 Liter im cbm aufzunehmen vermögen.

Die vierte Gruppe von Gesteinen endlich sind die leicht durchlässigen, die große Wassermengen aufzunehmen und mit Leichtigkeit fortzuleiten vermögen. Zu ihnen gehören alle Trümmergesteine, soweit ihre Korngröße über ein bestimmtes Maß hinausgeht.

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, daß in den zuletzt genannten lockeren Trümmergesteinen die Hauptmasse des Wassers in den der Erdoberfläche näher gelegenen Teilen sich bewegt. Diese lockeren Trümmergesteine können durch die verschiedensten Kräfte erzeugt werden und wir teilen sie nach der Art ihrer Entstehung in 7 Gruppen. Lockere Gesteine entstehen:

1. durch den Zerfall festen Gesteins an Ort und Stelle,
2. durch die zerstörende Wirkung der Brandungswoge,
3. durch Flußtransport,
4. durch Gletschertransport,
5. durch Windtransport,

6. durch vulkanische Tätigkeit,

7. durch Schwerkraftwirkungen.

1. Der Zerfall der Gesteine an Ort und Stelle erzeugt Schuttböden meist von geringer Mächtigkeit, die dem anstehenden undurchlässigen Untergrund auflagern. Besonders der Granit bietet ein ausgezeichnetes Beispiel für die Entstehung derartiger lockerer Bildungen, und die Felsenmeere unserer Granitgebirge sind nichts anderes als die beim Verwitterungsprozeß übrigbleibenden größten Brocken des Gesteins.

2. Auch die Wirkung der brandenden Meereswogen ist von verhältnismäßig geringer Bedeutung für die heutigen geologischen Verhältnisse, während sie für die Entstehung älterer Trümmergesteine vielfach erhebliche Mengen von Material geliefert hat.

3. Von hoher Bedeutung dagegen ist der dritte Faktor, das fließende Wasser. Durch Transport des Verwitterungsschutts der Gebirge in den ihnen entströmenden Flüssen wird eine Abschleifung und eine Abrollung der scharfen Kanten und Ecken dieser Trümmer herbeigeführt, sie werden in Gerölle, Kiese, Schotter und Sande umgewandelt und zugleich zerkleinert. In den Tälern lagern die Flüsse ihr Material wieder ab, entsprechend der Verminderung ihrer Geschwindigkeit, die es ihnen unmöglich macht, gröberes Material noch weiter zu befördern. Und so sehen wir im allgemeinen alle unsere Täler in manchmal recht erheblicher Mächtigkeit mit derartigen lockeren Sanden und Kiesen ausgefüllt, die in ganz hervorragendem Maße mit Grundwasser gesättigt sind und eine sehr wichtige Bezugsquelle für Trinkwasserversorgungen größten Stils darstellen.

4. Eine gewisse Ähnlichkeit mit der Tätigkeit des fließenden Wassers hat die des Gletschereises. Die Gletscher wirken in hohem Maße auf die Gesteine ein, über die sie hinweg wandern und empfangen, ebenso wie die Flüsse, große Mengen von lockerem Schutt von den sie umrahmenden Abhängen der Gebirge. Dieses Material wird unmittelbar vom Eis wieder abgelagert, und zwar entweder in Form von tonigen Breccien, die als Grundmoränen bezeichnet werden und im allgemeinen dem Wasser gegenüber undurchlässig sind, oder in Gestalt von Sand, Kies und groben Geröllen durch die dem Gletscher entströmenden Schmelzwässer. Dadurch entstehen selbstverständlich Bildungen wie die durch die Flüsse erzeugten, nur daß wir ihnen auch außerhalb der Täler begegnen, in denen sich heute Flüsse bewegen.

Während der sogenannten Eiszeit war ein großer Teil der nördlichen Halbkugel sowohl in Nordamerika wie in Europa von einer ungeheuren Inlandeisdecke überkleidet, die von Skandinavien bis an den Rand der deutschen Mittelgebirge reichte. Durch sie wurde das ganze ungeheure Gebiet des mitteleuropäischen Flachlandes mit Ablagerungen des Inlandeises überdeckt, deren Mächtigkeit an einer ganzen Anzahl von Stellen bereits zu mehr als 200 m beobachtet worden ist. Auch aus den Alpen ergossen sich mächtige Gletscherströme in das Vorland bis nach Verona und Mailand im Süden und bis ins Donaugebiet im Norden und schufen auch in der Lombardei und in der Schweizerisch-Oberbayerischen Hochebene ungeheure Ablagerungen von teils tonigen, teils, und zwar überwiegend, kiesigen und sandigen Bildungen. Im Gegensatz zu den Bildungen der heutigen Flüsse überkleiden diese Ablagerungen das gesamte Gebiet, innerhalb dessen dereinst die Eismassen der Diluvialzeit sich ausdehnten.

5. Der Wind erzeugt mächtige Ablagerungen wasserdurchlässiger Schichten in Form von Sandanhäufungen, die wir als Dünen bezeichnen. Das Material dieser Dünen, deren Körner im allgemeinen eine geringe, aber sehr gleichmäßige Größe besitzen, besteht bei uns meist aus Quarz, während in anderen Ländern auch Kalk-

sanddünen auftreten. Die Dünen sind durchaus nicht auf die Küsten beschränkt, finden sich vielmehr, wie bekannt, auch im Binnenlande in ungeheuren Flächen, und zwar nicht nur in den Wüstengebieten unserer Erde, sondern auch inmitten reicher Kulturländer, wie im Herzen Norddeutschlands in den Gebieten zwischen Netze und Warthe, oder auf den Hochflächen im mittleren Holland, wo man quadratmeilengroße Dünengebiete antrifft.

6. Durch den Vulkanismus werden ebenfalls ungeheuer mächtige Ablagerungen geschaffen, indem die von den Vulkanen ausgestoßenen losen Massen in größerer oder geringerer Entfernung vom Entstehungsort niederfallen und entweder auf dem Lande oder im Wasser zur Ablagerung gelangen, wo sie mächtige Schichtenreihen erzeugen können, die oft Hunderte von Metern stark sind. Solche Bildungen sind dann in ganz hervorragendem Maße wasseraufnahmefähig und wasserführend.

7. Der siebente Faktor endlich, die Schwerkraft, *erzeugt* ausgedehntere Ablagerungen nur im Gebirge in Form von Bergsturzmassen und in Gestalt flacher Schuttkegel in den Hoch- und Mittelgebirgen.

Es wäre nun außerordentlich traurig um unsere Erde bestellt, wenn die Wasserführung der Gesteine auf die lockeren Trümmergesteine beschränkt wäre und wenn die oben als undurchlässig bezeichneten Gesteine dies nun in uneingeschränktem Maße wären. Glücklicherweise hat die Natur Sorge getragen, daß auch an sich undurchlässige Gesteine fähig sind, das Wasser aufzunehmen und weiterzuleiten, und zwar dadurch, daß die Gesteinsmassen durch Trennungsfugen verschiedenster Art und Entstehung in einzelne Teilstücke zerlegt werden, zwischen denen die Bewegung des Wassers vor sich gehen kann. Diese Trennungsfugen können wir in zwei Gruppen einteilen: 1. Schichtfugen, 2. Bruchfugen. Unter Schichtfugen verstehen wir alle diejenigen Trennungslinien, die die einzelnen Bänke eines im Wasser abgelagerten geschichteten Gesteins voneinander trennen. Diese Schichtfugen werden in den allermeisten Fällen durch einen manchmal allerdings sehr geringfügigen Wechsel in der Art der nacheinander gebildeten Sedimente oder der Ablagerungsbedingungen erzeugt. Beispielsweise schaltet sich zwischen zwei Sandbänke eine dünne Lage toniger Substanz ein oder zwischen zwei Kalksteinbänken findet sich ein Mergelbänkchen eingelagert.

Von viel höherer Bedeutung als die Schichtfugen sind die Bruchfugen oder Lithoklasen. Wir verstehen darunter alle Risse, die ein Gestein in einer anderen als der Schichtebene durchziehen. Diese Bruchfugen sind gerade für die Entstehung der Mineralquellen und Thermen von allergrößter Wichtigkeit, die überwiegende Mehrzahl besonders der letztgenannten Quellen verdankt ihnen allein die Möglichkeit des Zutagetretens.

Die meisten Gesteine unserer Erdrinde bilden keine riesengroßen, zusammenhängenden Massen, sondern sind durch eine unendliche Menge von Klüften und Spalten der verschiedensten Art in Stücke geteilt, deren Größe wiederum außerordentlichen Schwankungen unterworfen ist. Das geht so weit, daß es von manchen Gesteinen sehr schwierig ist, ein nicht von solchen natürlichen Trennfugen begrenztes Stück mit frischem Gesteinsbruch zu gewinnen, während in anderen Gesteinen die trennenden Fugen so weit von einander entfernt liegen, daß zwischen ihnen hausgroße Massen vorhanden sind. Auf dieser Absonderung der massigen Gesteine und Sedimentgesteine beruht nicht nur die Industrie des Steinbruchbetriebes, sondern auch die einzige Möglichkeit für die Wasserführung innerhalb solcher Gesteine. Bei der großen Bedeutung, die diese natürliche Zertrümmerung und Zerlegung der Gesteine für ihre Wasserführung besitzt, ist es notwendig, auf die verschiedenen Formen

der Spalten und Klüfte und die Art ihrer Entstehung in den verschiedensten Gesteinen näher einzugehen.

Eine Gliederung dieser Erscheinungen ist zuerst und in vollkommenster Weise von Daubrée[1] durchgeführt worden; er unterscheidet die Spalten, die er in ihrer Gesamtheit als Lithoklasen bezeichnet, in drei Gruppen. Die erste dieser Gruppen nennt er Leptoklasen, die zweite Diaklasen und die dritte Paraklasen. Unter Leptoklasen begreift er die Spalten, die sich durch geringe räumliche Erstreckung auszeichnen. Unter Diaklasen faßt er alle Spalten zusammen, welche beträchtliche Dimensionen besitzen und die Gesteine durchsetzen, ohne in ihnen Lagerungsverschiebungen zu veranlassen. Die dritte Gruppe nennt er Paraklasen, sie besitzen ebenfalls große Dimensionen und es haben entlang diesen Spalten Bewegungen der einzelnen Schollen der Erdfeste stattgefunden. Wir wollen diese drei Daubréeschen Ausdrücke, Leptoklasen, Diaklasen und Paraklasen durch die Worte Risse, Spalten und Verwerfungen ersetzen.

Die Leptoklasen, die feinen kleinen Risse, die sich also sowohl in bezug auf ihren Durchmesser, als auch auf ihre Länge in engen Grenzen bewegen, können nun entweder in ihrer Anordnung eine bestimmte Regelmäßigkeit zeigen, oder derselben ermangeln. In ersterem Falle werden sie von Daubrée mit dem Namen Synklasen bezeichnet, im letzteren Falle heißen sie Piezoklasen. Wir könnten dafür vielleicht Erstarrungsrisse und Haarrisse sagen. Die Erstarrungs- oder Kontraktionsrisse oder Synklasen begegnen uns in großer Ausdehnung in den Eruptivgesteinen und hängen offenbar mit den Vorgängen bei deren Erstarrung zusammen. Ein ausgezeichnetes Beispiel solcher Synklasen bietet uns der Basalt, der an den meisten Stellen seines Auftretens eine säulige Absonderung besitzt, und zwar stehen die Säulen rechtwinklig zu den Abkühlungsflächen, liegen in den Gängen horizontal, in den Decken und Strömen vertikal und bilden in den großen, einheitlich erstarrten, kuppel- und kegelförmigen Vulkanbergen ein oder mehrere fächerförmig gestellte, nach allen Seiten hin ausstrahlende Säulensysteme. Im Querschnitt machen derartig säulig zerklüftete Gesteine den Eindruck einer Bienenwabe und im Längsschnitt den von übereinander gelagerten Säulen. Die Maße dieser Säulen sind sehr verschieden sowohl in bezug auf Länge wie auf Durchmesser. In manchen Aufschlüssen und Brüchen kann man die einzelnen Basaltsäulen bis auf 50 und 100 m Länge verfolgen und dann ist auch gewöhnlich ihr Durchmesser recht bedeutend, während bei der feinen und zierlichen Absonderung anderer Basalte, bei welcher der Durchmesser der Säule bis zur Stärke eines Fingers herabsinken kann, auch die Längserstreckung meist nur eine geringe ist.

Sehr große und plumpe Säulen beobachtet man vielfach bei Quarzporphyren und in jüngeren Laven (Siebengebirge, Eifel). In anderen Eruptivgesteinen wieder sehen wir eine Absonderung, die einen mehr plattigen Charakter besitzt, z. B. bei Phonolithen und Graniten. Die einzelnen Platten keilen sich meist nach verhältnismäßig kurzer Erstreckung aus und werden durch neue ersetzt, so daß wir hier eine Art von zwiebelschalenförmiger Übereinanderlagerung der einzelnen Stücke beobachten können. Andere Granite wieder zeigen Risse, die das Gestein in verschiedenen Richtungen durchziehen und es in eine Anzahl von klotzförmigen Körpern zerlegen. Diese Art der Zerteilung des Gesteins in einzelne Stücke hat jene merkwürdige sekundäre Wirkung im Gefolge, die wir als Felsenmeere bezeichnen.

---

[1] Les eaux souterraines à l'époque actuelle. Paris 1887.

Von ganz besonderer Beschaffenheit sind die das Gestein ganz unregelmäßig durchziehenden kleinen Risse, die Daubrée mit dem Namen Piezoklasen bezeichnet, und die wir als Haarrisse einführen wollen. Ihre charakteristische Eigenschaft besteht darin, daß sie das Gestein nach allen Richtungen hin durchziehen und gewöhnlich außerordentlich eng beieinander liegen. Manche Gesteine, wie z. B. die Grauwacke, stellen jedem Versuch, aus ihnen ein frisches Handstück oder eine Bruchfläche durch Hammerschläge zu gewinnen, den hartnäckigsten Widerstand entgegen, indem sie sich entlang solcher Haarrisse in immer kleinere Stücke zerteilen. Sind die Synklasen Wirkungen einer von innen her sich äußernden Kraft, nämlich der Kontraktionskraft bei der Erstarrung, so sind die Haarrisse in den Sedimentgesteinen das Ergebnis einer Wirkung von außen her, und zwar eines Druckes, den man mit tektonischen Störungen und gebirgsbildenden Vorgängen in Beziehung zu setzen haben wird.

Diese das Gestein ganz unregelmäßig durchsetzenden Risse treten fast immer in größerer Zahl und gesellig auf und machen sich am meisten in den Teilen der Gesteine bemerkbar, die der Erdoberfläche am nächsten liegen, weil hier durch nachträgliche Einwirkung der Verwitterung, vor allem aber durch das in solchen Rissen zirkulierende Wasser eine weitere Auflockerung erfolgt. Es wäre aber falsch, wenn man annehmen wollte, daß solche Risse und Spalten ausschließlich auf die der Erdoberfläche nahe Gesteinszone beschränkt sind; sie finden sich vielmehr auch in großer Tiefe und durchsetzen hier gewissermaßen latent die Gesteine. Häufig sind sie hier mehr oder weniger wieder ausgeheilt dadurch, daß sich auf den Klüften neue Mineralien ausgeschieden haben. Die intensive Durchtrümmerung vieler kieseliger Gesteine mit feinsten Quarzgängen, kalkiger Gesteine mit Kalkspatgängen, kristallinischer Gesteine mit feinsten Erzäderchen legen ein beredtes Zeugnis ab für die große Verbreitung solcher außerordentlich feinen Zertrümmerungen in den Gesteinen.

Die Diaklasen oder Spalten.

Sie charakterisieren sich zunächst durch ihre bedeutenden Dimensionen. Es sind Spalten, die $^1/_4$ bis $^1/_2$ m offene Breite erreichen, bei denen aber auch die beiderseitigen Gesteinswände noch in Berührung miteinander stehen können. Besonders aber unterscheiden sich die Spalten von den Haarrissen dadurch, daß sie große Ausdehnung nach unten hin besitzen und immer durch eine ganze Reihe von Gesteinsbänken hindurchsetzen. Ferner ist bei ihnen auffällig, daß sie sich in der Horizontalen nicht nur über Hunderte von Metern, sondern bisweilen sogar über mehrere Kilometer hinweg regelmäßig verfolgen lassen, und schließlich unterscheiden sie sich von den Haarrissen dadurch, daß sie gern gesellig auftreten und daß diese gesellig auftretenden Spalten in gesetzmäßiger Beziehung hinsichtlich ihres gegenseitigen Abstandes stehen und annähernd parallel zueinander verlaufen. Außerdem ist bei ihnen noch auffallend, daß in den meisten Fällen nicht ein einziges System solcher Klüfte auftritt, sondern daß sich deren zwei oder gar drei unter einem bestimmten Winkel schneiden. In letzterem Falle wird dann die Gesteinsmasse in eine Reihe von prismatischen Körpern aufgelöst, die eine verschiedene, von dem gegenseitigen Abstand der Klüfte abhängige Umgrenzung zeigen. Daß diese Erscheinung der unregelmäßigen Zerklüftung nicht, wie bei den Eruptivgesteinen, auf eine Kontraktionskraft zurückzuführen ist, wird dadurch bewiesen, daß diese Spalten sich nicht nur in Gesteinen finden, die fähig sind, durch Abgabe von Wasser sich zusammenzuziehen, wie die Tongesteine, sondern auch in solchen, die entweder gar keine oder nur eine ganz geringfügige Wasseraufnahmefähigkeit besitzen, wie beispielsweise die Quarzite und viele kristallinische Gesteine. Der Verlauf der Diaklasen ist im all-

gemeinen unabhängig vom geologischen Bau, sie durchsetzen die Schichten meist senkrecht zur Erdoberfläche und unter Beibehaltung ihres Parallelismus, gleichgültig ob die Schichten ihr Streichen beibehalten oder ändern, oder ob sie aus flacher in geneigte Lagerung übergehen. Das gilt natürlich nur für diejenigen Diaklasen, die jünger sind als die jüngsten Lagerungsstörungen der betreffenden Gesteinsreihe. Wir kennen aber auch Diaklasensysteme, die bereits vor der Dislokation der Gesteine vorhanden waren und nun selbst durch die Störungen in völlig andere Lagen gebracht sind. So sind im Turonpläner südlich von Lüneburg, dessen Bänke durch jungtertiäre Dislokationen aus ursprünglich wagerechter in steile bis senkrechte Lagerung gebracht sind, die Diaklasen, die ursprünglich den Kalkstein senkrecht durchsetzten, zu horizontalen Trennungsflächen geworden.

Die Schichtenstörungen oder Verwerfungen.

Die bedeutendsten und wichtigsten Lithoklasen sind diejenigen, auf denen Bewegungen der beiderseits der Kluftflächen liegenden Gesteinskörper stattgefunden haben, nämlich die Verwerfungen. Die Zerberstung und Zerreißung ganzer Schichtensysteme oder ihrer einzelnen Glieder spielt im geologischen Bau vieler Gegenden eine ganz außerordentliche Rolle, beeinflußt die Oberflächenformen der Landschaft und ist für die Wasserführung großer Gebiete von höchster Bedeutung. Sie äußert sich darin, daß auf ausgedehnten, mehr oder weniger senkrecht stehenden, zuweilen selbst horizontalen Ebenen oder faltigen Flächen der Zusammenhang der Schichten aufgehoben wird und eine Spalte entsteht, welche von der Breite einer Haarspalte bis zu vielen Metern Durchmesser schwanken kann. Durch solche Spalten wird die Erdrinde in Teilstücke der verschiedensten Größe zerlegt, von denen jedes einzelne von den bei der Gebirgsbildung tätigen Kräften mit anderem Erfolge angegriffen wird. Infolgedessen sind in den meisten Fällen solche Spalten zugleich Flächen, an welchen sich die einzelnen zusammenstoßenden Schollen aneinander verschoben haben, und es gehört zu den wichtigsten, aber oft auch schwierigsten Aufgaben des Geologen, in der Natur diese Spaltensysteme, ihren Verlauf und die Richtung ihres Einfallens festzustellen und zu ermitteln, ob auf ihnen sich Bewegungen vollzogen haben, ob diese horizontaler oder vertikaler Art waren, oder ob eine Kombination von beiden vorliegt, welchen Betrag die Verschiebungen erreichen, ob die eine oder die andere Seite, oder ob alle beide bewegt wurden. Da alle diese Dinge auch hydrologisch von Bedeutung sind, so müssen wir auf die Verwerfungen etwas näher eingehen.

Wir betrachten zunächst die einzelnen Arten von Störungen und beginnen mit deren einfachster Form. Wenn eine Spalte senkrecht aufreißt, so können auf ihr verschiedene Arten von Bewegungen stattfinden. Der Gebirgsteil auf ihrer einen Seite kann stehen bleiben und der andere kann senkrecht in die Tiefe sinken oder in horizontaler Richtung verschoben werden; letzteres speziell heißt „Blattverwerfung". Bisweilen kann man auch eine Verbindung beider Bewegungsformen erkennen. Infolgedavon stoßen entlang einer Verwerfung meistens Schichten aneinander, die zu ganz verschiedenen Zeiten entstanden sind. Ausnahmsweise bei horizontaler Lagerung und ebensolcher Verschiebung des einen Flügels oder bei vollkommen seigerer Lagerung und ebensolcher Verschiebung wird ein Unterschied nicht erkennbar sein; ja es können in diesem Falle sogar die gleichzeitig entstandenen einzelnen Schichten noch unmittelbar einander berühren, vorausgesetzt, daß die Mächtigkeit der Schichten sich nicht verändert, die Grenzflächen also parallel verlaufen. Erst da, wo die Spalte in ihrer Horizontalerstreckung die Grenze zweier Schichtenkomplexe schneidet, werden Veränderungen an der Oberfläche erkennbar werden. Dagegen sind, im Falle horizontaler

Verschiebung, senkrecht die Verwerfung durchsetzende Massen, also beispielsweise Eruptivgesteinsgänge, oberflächlich in ihrem Zusammenhange getrennt und man kann an ihnen den Betrag der Verschiebung direkt erkennen. Umgekehrt werden die durch die Verwerfung getrennten Teile solcher senkrechten Gänge bei dem Absinken eines Flügels in die Tiefe nebeneinander liegen bleiben. Den Betrag, um welchen bei der Verwerfung eine Schicht senkrecht gegen die andere verschoben ist, nennt man die Sprunghöhe.

Wenn die Verwerfungsspalte nicht senkrecht steht, sondern geneigt ist, so hat man zu unterscheiden zwischen dem hangenden und dem liegenden Flügel der Verwerfung, wobei man als „hangenden" denjenigen bezeichnet, in welchem eine angesetzte Bohrung in einer gewissen Tiefe die Verwerfungsspalte erreichen würde (rechts in Fig. 35 und 36). Bei diesen geneigt stehenden Verwerfungen sind zwei Fälle zu unterscheiden: entweder ist der hangende Flügel in die Tiefe gesunken, und man spricht dann schlechthin von einer „Verwerfung" (Fig. 35), oder er ist nach oben bewegt worden und man hat in diesem Falle einen Wechsel oder eine Überschiebung (Fig. 36) vor sich. Im ersten Falle befindet sich zwischen den auf beiden Seiten der Verwerfung liegenden Teilen einer ursprünglich zusammenhängenden Schicht eine Raumdifferenz, die in der Horizontalprojektion als Lücke erscheint, im letzteren Falle aber liegt auf einer bestimmten Strecke ein Teil der hangenden Schicht über einem anderen der liegenden. Dieselbe Wirkung wird natürlich hervorgerufen, wenn in dem ersten Falle der liegende Flügel aufwärts bewegt wird, oder im zweiten Falle entlang der Verwerfung in die Tiefe sinkt (Unterschiebung). Auf jeden Fall ist bei der Verwerfung entlang einer geneigten Spalte eine Vergrößerung der von der betreffenden Schicht in der Horizontalprojektion eingenommenen Fläche, bei der Überschiebung dagegen eine Verminderung derselben zu beobachten.



Fig. 35. Verwerfung. Fig. 36. Überschiebung.

Verwerfungen sowohl wie Überschiebungen können in horizontal gelagerten und in geneigten Schichtensystemen, in gefaltetem Gebirge jeder Art, in Sedimentär- und in Eruptivgesteinen aufsetzen, und es komplizieren sich nach diesen einzelnen Fällen die Wirkungen, welche solche Verschiebungen in der Oberflächenverbreitung der betroffenen Schichten bedingen.

Es ist ein sehr häufiger Fall, daß Verwerfungen in großer Zahl in einem begrenzten Gebiete auftreten, und diese können dann entweder einander parallel verlaufen, oder sich unter beliebigen Winkeln schneiden; sie können ferner entweder gleichzeitig entstanden oder in verschiedenen Perioden einzeln oder gruppenweise gebildet sein.

Unter „Störungszonen" versteht man Systeme von Verwerfungen, Faltungen, Quetschungen, Zerreißungen usw. entlang eines schmalen, langen, gestreckten Raumes zwischen störungsarmen oder davon freien Gebieten. Es kommen aber auch große Gebiete vor, in denen die Verwerfungen usw. nicht lokal angehäuft, sondern gleichmäßig zerstreut sind.

Wenn mehrere Spalten einander parallel verlaufen, so können die etwa eingetretenen Verschiebungen alle in gleichem Sinne stattgefunden haben, in der Weise, daß der Betrag der Verwerfung, die Sprunghöhe, in einer bestimmten Richtung

zunimmt. Es ergibt sich daraus eine Tektonik, die man mit dem Namen „staffelförmiger" oder „treppenförmiger" Bau bezeichnet. Werden horizontal gelagerte Schichten von einem solchen Verwerfungssystem zerlegt, so entsteht im Querschnitte ein Bild, wie es in den Figuren 37, 38 und 39 angedeutet ist. Bei geneigter Lage der



Fig. 37. Staffelförmiges Absinken.

Verwerfungsebene kann, wenn in jedem Falle der hangende Flügel in die Tiefe sinkt, das Bild eines treppenförmigen Baues entstehen; haben aber in solchem Falle Überschiebungen stattgefunden, so wiederholt sich der Seite 53 besprochene Fall mehrere Male hintereinander, und wenn die Spalten unter einem sehr flachen Winkel in die Tiefe gehen, so kann der Fall eintreten, daß dieselbe Schicht drei, vier und mehr Mal in einer bestimmten Zone übereinander lagernd durch eine Bohrung angetroffen werden würde.

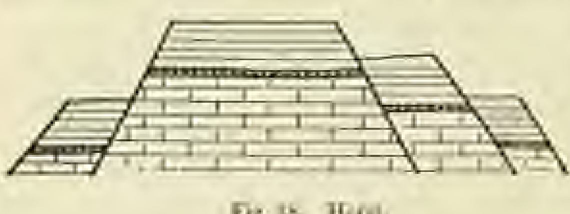


Fig. 38. Horst.

Wenn auf parallelen oder miteinander konvergierenden, aber im Streichen mehr oder weniger übereinstimmenden Spalten Bewegungen in der Weise stattfinden, daß ein von ihnen eingeschlossenes Gebirgsstück stehen bleibt und die äußeren Flügel der Verwerfungen in die Tiefe sinken, so entsteht der im Profile (Fig. 38) dargestellte Fall, in welchem man das stehengebliebene Stück als einen „Horst" bezeichnet.

Wenn umgekehrt die beiden äußeren Flügel der Verwerfung stehen bleiben und das von ihnen eingeschlossene Stück in die Tiefe sinkt, so entsteht der in Figur 39 dargestellte Bau, den man als Grabenversenkung oder kurzweg als „Graben" bezeichnet. Das Profil Fig. 40 gibt einen Querschnitt durch einen derartigen einfach gebauten Graben, in welchem eine bis in den Keuper hinaufreichende Schichtenfolge zwischen zwei Verwerfungen in die Tiefe gesunken ist. An ihren beiden Seiten war dieselbe Schichtenfolge ursprünglich auch vorhanden, aber infolge der Denudation reicht sie nach oben nur noch bis zum Unteren Muschelkalke empor, während die jüngeren Schichten vollständig beseitigt sind.

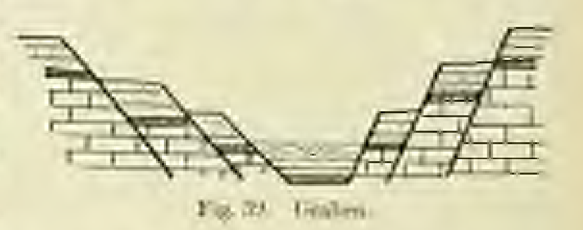


Fig. 39. Graben.

Gewöhnlich ist der geologische Bau, sowohl der Horste wie der Gräben, ein verwickelter, indem innerhalb der tektonischen Hauptmassen noch weitere Verwerfungsspalten entstanden sind, auf denen abermals Verschiebungen der Schichten gegeneinander in verschiedenen, aber kleineren Beträgen stattgefunden haben. Ein Beispiel für einen solchen verwickelten Grabenbau bietet Fig. 41, welches dem an Grabenversenkungen sehr reichen hessischen Berglande entnommen ist.

In welcher Weise die verschiedenen Verwerfungen die Wasserführung der von ihnen betroffenen Gebiete beeinflussen, werden wir in einem späteren besonderen Abschnitte zu betrachten haben.

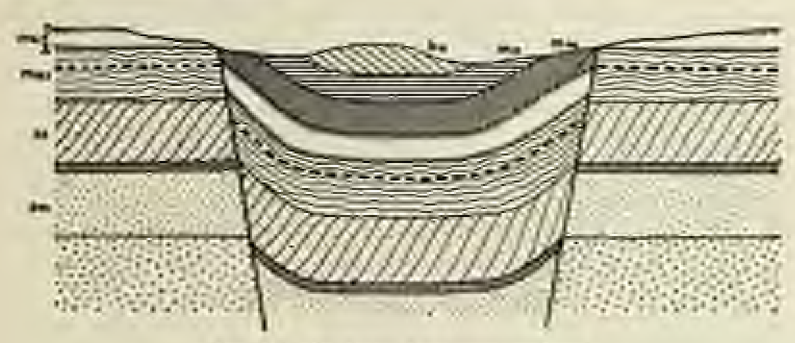


Fig. 40. Einfache Grabenversenkung.



Fig. 41. Verwickelte Grabenversenkung.
Buchstabenerklärung zu Fig. 40 und 41: su Unterer, sm Mittlerer, so Oberer Buntsandstein, mu_1 Unterer, mu_2 Oberer Wellenkalk, τ Terebratelbank, χ Schaumkalkbank, mm Mittlerer, mo_1 und mo_2 Oberer Muschelkalk, ku Unterer, km Mittlerer, ko Oberer Keuper, l Lias.

2. Entstehung des Mineral- und Thermalwassers.

Der größte Teil der Mineralquellen verdankt sein Wasser derselben Ursache wie die gewöhnlichen Trinkwasserquellen und wie die Ansammlungen gewöhnlichen Grundwassers in der Erde, nämlich dem in ewigem Kreislauf begriffenen Teil des flüssigen Elements, der zwischen der Atmosphäre und der Erdoberfläche oder dem oberen Teil der Erdkruste sich hin- und herbewegt. Über die Entstehung des im Erdinnern sich bewegenden Wassers, über seine Herkunft aus dem in der atmosphärischen Luft enthaltenen Wasser ist eine Meinungsverschiedenheit nicht vorhanden. Trotzdem bestehen bezüglich des eigentlichen Vorganges der Wasserbildung im Boden zwei sich außerordentlich schroff gegenüberstehende Meinungen, die man kurz als die Infiltrationstheorie und die Kondensationstheorie bezeichnet.

Die Infiltrationstheorie behauptet, daß die Gesamtheit des Grundwassers durch atmosphärische Niederschläge erzeugt wird, die in flüssiger Form als Regen und Tau, sowie in fester Form als Schnee, Hagel und Reif auf die Erde gelangen. Ihre Menge beträgt im Durchschnitt der ganzen Erde 860 mm im Jahr. Natürlich trifft in Wirklichkeit diese Zahl nur für wenige Stellen der Erde zu; die Schwankungen der Regenmenge in den einzelnen Ländern bewegen sich zwischen 0 und 10 000 mm.

Dieses Wasser hat ein dreifaches Schicksal: ein Teil der Niederschläge geht durch Verdunstung sogleich in die Luft zurück, ein zweiter Teil wird an der Erdoberfläche sogleich den offenen Wasserläufen zugeführt und weiterbefördert, ein dritter Teil endlich dringt in den Boden ein.

Unter allen Umständen falsch ist die alte Lehrmeinung, daß je ein Drittel der Niederschlagswasser von einem dieser drei Vorgänge betroffen werde. Genauere Prüfungen, auf die einzugehen an dieser Stelle nicht möglich ist, haben gezeigt, daß die Verdunstung den allergrößten Anteil hat und daß vier Fünftel der auf die Erdoberfläche fallenden, im ganzen 122 500 Kubikkilometer tragenden Niederschläge durch die Verdunstung unmittelbar wieder in die Atmosphäre zurückgelangen. Nur 20 % der Niederschläge machen den größeren Kreislauf durch und werden entweder unmittelbar von der Erdoberfläche weg den fließenden Gewässern zugeführt, durch die sie ins Meer gelangen, oder dringen in den Boden ein und dienen zur Speisung des Grundwassers. Der letztere Teil ist es also ausschließlich, der für die Bildung von Grundwasser und Quellen in Betracht kommt: er beträgt in den weitaus meisten Fällen weniger als ein Viertel der gesamten Niederschläge, geht sogar bisweilen auf ein Zehntel herab, steigt nur ausnahmsweise auch auf höhere Beträge von 30—40 %.

Die Kondensationstheorie bestreitet, daß auch nur ein Tropfen des unterirdischen Wassers aus den Niederschlägen herrührt, und behauptet, daß die Ergänzung des Grundwassers ausschließlich durch Verdichtung des in der unterirdischen Atmosphäre gelösten Wasserdampfes erfolgt, der seinerseits durch ununterbrochene und kräftige Diffusion im Austausch mit den Wasserdämpfen der oberirdischen Atmosphäre steht. Die Kondensationstheorie geht von der Tatsache aus, daß die Luft nur eine ganz bestimmte, mit zunehmender Temperatur wachsende Menge von Wasser in Gestalt von Wasserdampf enthalten kann und daß bei Herabminderung der Temperatur die überschüssigen Wasserdämpfe in fester Form abgeschieden werden müssen; sie berücksichtigt weiter die Tatsache, daß die Atmosphäre nicht an der Erdoberfläche endigt, sondern sich unter Erfüllung aller Hohlräume des Erdinnern bis zu unbekannter Tiefe in dieses hinein fortsetzt. Die Anhänger der Kondensationstheorie führen eine Reihe von Gründen dafür an, unter denen einige sich nicht ohne weiteres von der Hand weisen lassen. Dahin gehört der Nachweis, daß bisweilen die Abflußmenge eines Gebiets größer ist als die gesamten auf ihm fallenden flüssigen Niederschläge, so daß für die Verdunstung überhaupt nichts übrig bleiben würde, ferner der Umstand, daß man in unterirdischen Hohlräumen, z. B. in Eishöhlen eine nicht unbedeutende Kondensation von Wasserdämpfen aus der unterirdischen Atmosphäre beobachten kann, sowie endlich die Tatsache, daß häufig ein Ansteigen von Grundwasser erfolgt und eine Vermehrung des Quellabflusses während Zeitperioden, in denen gar keine oder verhältnismäßig unbedeutende Niederschläge gefallen sind. Dagegen ist es natürlich grundfalsch, wenn von den Anhängern der beiden skizzierten Theorien jeder die andere Theorie völlig ausschließt. Wissen wir doch nur zu gut, daß auf beide angegebenen Weisen Wasser in die Erde gelangen oder in ihr erzeugt werden kann. Beide Theorien haben also unzweifelhaft ihre Berechtigung und beide Entstehungsarten des Wassers können nebeneinander vorkommen.

Das durch Niederschlag und Kondensation erzeugte Wasser bildet nicht die einzige Speisung für die an der Erdoberfläche auftretenden Quellen. Gerade für die Mineralquellen und in noch höherem Maß für die heißen Quellen kommt eine dritte Art der Speisung in Betracht. Im Gegensatz zu den sich im ewigen Kreislauf zwischen Erde und Himmel befindlichen Wassern treten die jetzt zu erwähnenden bei ihrem Erscheinen zum erstenmal in den Kreislauf des Wassers ein und werden deshalb nach dem Vorschlage des kürzlich verstorbenen Wiener Geologen Eduard Sueß als juvenile Wasser bezeichnet.

Nach Sueß entstammt es den großen Tiefen der Erde, wo sich die Gesteine in mehr oder weniger glühendem Zustand befinden. Aus der Erforschung der vulkanischen

Erscheinungen wissen wir, daß die aus den Vulkanschloten zutage geförderten Massen, auch wenn sie in Form von Asche niederfallen, ursprünglich aus einem glutflüssigen Gesteinsbrei bestanden, welcher neben den Mineralien der Lava größere Mengen von gelösten Gasen und Salzen enthielt, und zwar so, daß Gase, Salze und Mineralstoffe sich in innigster Durchtränkung und Vermischung befinden, zusammengehalten durch den in der Tiefe auf ihnen lastenden ungeheuren Druck. Fehlt dieser Druck, so können derartige Gemenge nicht bestehen, müssen sich vielmehr in ihre einzelnen Bestandteile trennen. Das geschieht, wenn das Magma aus der Tiefe zur Erdoberfläche emporsteigt und höher gelegene Teile der Erdkruste erreicht. Dann werden die Gase zum größten Teil in Freiheit gesetzt und können entweichen. Die Salze werden ebenfalls zum größten Teile sublimiert und in Gasform verflüchtigt, und es wird so während des Kristallisationsprozesses der übrigen Mineralien eine weitgehende Entgasung und Entsalzung des ursprünglichen Gesteinsbreies herbeigeführt. Unter den vulkanischen Gasen spielen nach der heute noch bei der Mehrzahl der Geologen herrschenden Ansicht die Wasserdämpfe die weitaus wichtigste und am meisten in die Augen fallende Rolle. Die ungeheuren Wolken, die während der Vulkanausbrüche aus dem Krater und aus den Lavaströmen entweichen, bestehen zum größten Teil aus Wasserdämpfen, mit denen die übrigen flüchtigen Bestandteile gemischt sind. Auf diesem Wege der Entgasung gelangen große Mengen von Wasserdampf aus den Tiefen der Erde in die Atmosphäre und tragen zur Bereicherung des Wasserschatzes der Erde bei.

Die juvenilen Wasser gelangen aber nicht ausschließlich in Dampfform an die Oberfläche der Erde, sondern unter Umständen auch als flüssiges Wasser. Die Entgasung des glutflüssigen Magmas erfolgt nicht nur während der Vulkanausbrüche selbst, sondern auch während längerer vorhergehender und nachfolgender Zeiträume. Auf Spalten, die eine Verbindung der Erdtiefen mit der Oberfläche herstellen, gelangen die Wasserdämpfe in kühlere, der Erdoberfläche näher gelegene Zonen, werden dort kondensiert und kommen als Wasser mit mehr oder weniger hoher Temperatur an die Oberfläche. Infolgedessen haben wir solche vulkanischen juvenilen Wasser vor allen Dingen da zu erwarten, wo in der jüngsten geologischen Vergangenheit vulkanische Vorgänge in größerem Maßstab sich abgespielt haben. Ich erinnere an die gewaltigen heißen Springquellen Islands, Neuseelands und des Yellowstone-Gebiets und in Deutschland an das Thermalgebiet in der Eifel. Ferner haben wir sie da zu erwarten, wo tief in das Innere der Erde hinabreichende Spalten zu einer Druckentlastung der magmatischen Massen und zu einem Freiwerden der in ihnen enthaltenen Gase führen. Als Beispiele hierfür nenne ich den Taunus, den Schwarzwald, den südlichen Rand des Erzgebirges und den Nordrand der Alpen.

Eine dritte Gruppe bilden die gemischten Wasser. Wir verstehen darunter alle diejenigen Gewässer, in denen aus der Tiefe emporsteigende juvenile Wasser mit dem gewöhnlichen, von Sueß als vados bezeichneten Grundwasser sich mischen.

Es soll an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, daß den Ideen über die vulkanische Herkunft gewisser bei vulkanischen Ausbrüchen auftretender Wasserdämpfe in der Person des schweizerischen Geologen Brun ein scharfer Gegner entstanden ist. Er hat in einem großen Werk: „Exhalaisons volcaniques" den Nachweis zu erbringen gesucht, daß die gesamten bisher als vulkanisch angesehenen Wasserdämpfe den oberen Schichten der Erdrinde entstammen, mit anderen Worten, daß sie verdampftes Grundwasser darstellen, und daß der Wasserdampf des vulkanischen Magmas absolut keine Rolle spielt, darum auch nicht zur Bereicherung der oberirdischen Wassermenge beitragen kann. Den Brunschen Anschauungen sind aber bis heute

zahlreiche Gegner entstanden und sie dürfen jedenfalls noch nicht als völlig gesicherter Besitz der Wissenschaft zu betrachten sein.

3. Entstehung und Art des Zutagetretens der Mineralquellen und Thermen.

Für das Verständnis der Entstehung von Mineralquellen und Thermen sind die physikalischen Gesetze bemerkenswert, denen das gewöhnliche Grundwasser unterworfen ist und nach denen es in zwei Gruppen getrennt wird. Die Oberfläche eines jeden Grundwasserspiegels hat entweder lufterfülltes, durchlässiges oder für Luft wenig, für Wasser gar nicht durchlässiges Gebirge unmittelbar über sich. Die erstere Art wird als gewöhnliches Grundwasser oder *Grundwasser mit luftbedeckter Oberfläche* bezeichnet, die zweite Art als *artesisches oder Druckwasser*. Beim gewöhnlichen Grundwasser muß die Bewegung immer von höheren nach tiefer gelegenen Teilen gerichtet sein; bei artesischem Wasser dagegen ist auch eine umgekehrte, also aufsteigende Bewegung möglich. Es erhellt daraus, daß für die Mineralquellen, die ja zum allergrößten Teil aus erheblicheren Tiefen der Erde stammen, die letztere Art von Wasser, also das artesische, eine besondere Bedeutung haben muß.

Nach den Gesetzen, welche die Bewegung des Wassers beherrschen, teilen wir die Quellen zunächst in zwei Gruppen:

A. absteigende Quellen,
B. aufsteigende Quellen.

Bei ersteren bewegt sich das Wasser vom Nährgebiete zum Quellorte von oben nach unten, und zwar zu allermeist als luftbedecktes gewöhnliches Grundwasser; bei den aufsteigenden Quellen nehmen wir dagegen eine umgekehrte, naturgemäß entweder auf hydrostatischem Drucke oder auf Gasauftrieb beruhende Bewegung zumeist artesischen Wassers wahr. Nach der Lagerung der wasserführenden Schichten am Quellorte kommen wir dann weiter zu folgender Einteilung der absteigenden Quellen:

1. *Quellen durch Profilverengerung im Wasserträger,*
2. *Quellen durch natürliche Endigung des Wasserträgers,*
3. *Schichtquellen an durch Erosion herbeigeführten Endigungen des Wasserträgers,*
4. *Überfallquellen,*
5. *Stau- oder Barrierenquellen,*
6. *Spaltenquellen,*
7. *Verwerfungsquellen.*

Als Anhang betrachten wir 8. die *intermittierenden Quellen.*

Die aufsteigenden Quellen teilen wir ein in:

1. *Quellen durch hydrostatischen Druck:*
   a. Schichtquellen,
   b. Verwerfungsquellen.
2. *Quellen durch Auftrieb vermittels Gasen:*
   a. durch Wasserdampf,
   b. durch Kohlensäure,
   c. durch Kohlenwasserstoff.

Wie zu sehen, ist in dieser Einteilung den heißen Quellen oder Thermen und den Mineralquellen kein besonderer Platz eingeräumt, und das ist auch ganz natürlich, denn beide Arten von Quellen können in jeder der oben genannten Gruppen auftreten und stellen nur durch höhere Temperatur oder höheren Gehalt an bestimmten, gelösten, festen Stoffen und Gasen zu unterscheidende Abarten gewöhnlicher Quellen vor, wie sie denn auch mit diesen durch zahlreiche Übergänge verbunden sind.

A. Absteigende Quellen.

1. Quellen durch Profilverengung im Wasserträger.

Die Verengung des Abflußprofils eines Grundwasserstromes kann erfolgen:

1. durch die Verkleinerung der Fläche des Gesamtprofils, d. h. durch Verschmälerung der Breite des Grundwasserträgers oder durch Verringerung seiner Mächtigkeit oder durch beides,
2. durch Verringerung der Durchlässigkeit des Grundwasserträgers, die wiederum zurückzuführen ist auf abnehmende Korngröße und damit verringertes Porenvolumen des gesamten Gesteins, bzw. auf eine Verminderung der Zahl oder der Größe der wasserführenden Klüfte oder Hohlräume eines festen Gesteins,
3. durch eine Verminderung des Gefälles im Grundwasser, wodurch natürlich bei gleichbleibender Wassermenge ein größerer Querschnitt des Grundwasserträgers zur Beförderung der gesamten Wassermenge erforderlich wird.

Treten in einem Grundwasserträger einer oder mehrere der genannten Fälle nebeneinander ein, so ist die natürliche Folge die, daß der Grundwasserträger nicht mehr imstande ist, die ihm zugeführten Wassermengen unterhalb der Erdoberfläche weiter zu befördern, daß ein Teil des Wassers vielmehr zutage treten und sich oberirdisch seinen Weg suchen muß. Das nachfolgende Profil erläutert in schematischer Weise diese Art der Entstehung von Quellen, die für Mineralquellen ohne größere Bedeutung ist, wohl aber Mineralmoore zu erzeugen vermag.



Fig. 42.
a Sand, b Ton, Q Quelle.

2. Quellen durch natürliche Endigung des Wasserträgers.

Wenn an der Oberfläche lagernde, durchlässige und wasserführende, auf einer undurchlässigen Unterlage ruhende Schichten ihr natürliches Ende finden, so muß selbstverständlich das Wasser, das bis dahin in ihnen sich bewegt hat, als Quelle zutage treten. Ein einfaches Beispiel dieser Art von Quellen zeigen uns die Grundwasser solcher Ablagerungen, die ihrer ganzen Entstehung nach ihren Weg in bereits vorhandenen Einsenkungen und Tälern nehmen müssen, wie Gletscher- und Lavaströme.

Die aus einem Vulkan, entweder aus einem Gipfelkrater oder aus seinen Flanken, ausbrechenden Lavamassen sind denselben Gesetzen unterworfen wie das fließende Wasser, d. h. sie müssen von ihrer Ausbruchsstelle aus den Linien größten Gefälles folgen und deshalb auf denselben Wegen sich vorwärts bewegen wie das Wasser. Infolge der ganz außerordentlich großen Klüftigkeit der Lava und ihrer dadurch be-

dingten ungeheuren Wasseraufnahmefähigkeit versinken auf den Lavaströmen, wie überhaupt in den Gebieten lockerer und fester Ablagerungen der jüngeren Vulkane, alle Wasser spurlos in die Tiefe, und zwar nicht etwa nur die meteorischen Wasser, sondern auch Flüsse, die etwa aus den Nebentälern in das von der Lava erfüllte Tal hineingelangen, sowie alle Gewässer, die aus den Flanken des von der Lava erfüllten Tales hervorbrechen. Sie alle nehmen ihren Weg durch den unteren Teil des Lavastromes und treten naturgemäß da zutage, wo dieser endigt. Auf diese Weise entstehen außerordentlich mächtige Quellen, und alle Vulkangebiete mit stärkerer Entwicklung von Lavaströmen liefern vortreffliche Beispiele, wie z. B. das französische Zentralplateau, von dessen Lavaquellen aus die Wasserversorgung einer großen Anzahl von Städten und Gemeinden erfolgt.

3. Schichtquellen an durch Erosion herbeigeführten Endigungen des Wasserträgers.

Eine dritte Art von absteigenden Quellen bilden die Schichtquellen. Sie entstehen dadurch, daß eine wassertragende, von undurchlässigen Bildungen nach unten begrenzte Schicht durch Erosion oder Denudation angeschnitten wird und mit der Erdoberfläche zum Schnitte gelangt. Ehe wir in eine Betrachtung von Quellen dieser Art eintreten, ist es erforderlich, die einzelnen Formationen in bezug auf die in ihnen enthaltenen durchlässigen und undurchlässigen Schichten zu betrachten, wobei wir uns zweckmäßigerweise auf die Verhältnisse in Deutschland beschränken. Bei der unendlichen Mannigfaltigkeit der Entwicklung der einzelnen Formationen in den verschiedenen Gebieten ihres Auftretens muß ich mich natürlich mit einer allgemein gehaltenen Darstellung begnügen.

In der Quartärformation, die aus Alluvium und Diluvium besteht, sind durchlässig alle Schotter, Kiese und Sande bis hinunter zu einer Größe der einzelnen Körner von $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ mm. Schwer durchlässig sind alle feiner gekörnten Sande, die sog. Mergel- und Schluffsande, die feinsandigen Tonmergel und sandigen Geschiebemergel sowie der Löß; undurchlässig endlich sind fette Flußschlicke, fette Tonmergel und sandarme Geschiebemergel.

In der Tertiärformation begegnen uns die ersten festen Gesteine. Wir haben infolgedessen in ihr zu unterscheiden zwischen im kleinen durchlässigen lockeren Bildungen, im großen durchlässigen Gesteinen und undurchlässigen Bildungen. Zu den im kleinen durchlässigen Gebilden gehören wiederum die verschiedenen Sande, wie Quarzsande, Grünsande, Glimmersande, ferner Quarzkiese und Schotter und gewisse sehr wenig verkittete und daher mit großem Porenvolumen versehene Sandsteine. Zu den schwer durchlässigen Bildungen gehören sehr feine Quarzsande und Formsande, zu den im großen durchlässigen Kalksteine und Sandsteine der süddeutschen Molasse, zu den undurchlässigen die zahlreichen Tone, Flaschentone, Glimmertone, Kohlenletten und Flammentone des Miozäns der östlichen Provinzen, die Cyrenenmergel des Westens, der Septarienton und die Eozäntone Nord- und Mitteldeutschlands. Sehr verschieden verhalten sich die Braunkohlen. Bei einem fast immer 50% erreichenden oder übersteigenden Wasseraufnahmevermögen sind sie bald vorzüglich durchlässig für das Wasser und zwar hauptsächlich infolge von Klüftung, bald außerordentlich undurchlässig. Infolgedessen entwässern sich die Flöze mancher Gebiete, z. B. der Lausitz, außerordentlich leicht und schnell, und bei künstlicher Trockenlegung entstehen in solchen Flözen ausgedehnte und flache Senkungstrichter. Andere Gebiete, wie z. B. große Teile des sächsisch-thüringischen

Eozänbeckens besitzen auffallend undurchlässige Flöze, die infolgedessen sich schwer entwässern lassen und enge, steile Senkungstrichter bei künstlicher Trockenlegung zeigen.

In der Kreideformation treten die losen Gesteine bereits außerordentlich zurück. Es gehören zu ihnen unter den im kleinen durchlässigen Grünsande und Quarzsande sowie lockere Sandsteine und Konglomerate; zu den im großen durchlässigen sind zu rechnen feste Sandsteine, Konglomerate, Kalksteine, zu den weniger leicht durchlässigen die Schreibkreide; zu den undurchlässigen gehören Kreidemergel und Tonmergel.

Ganz ähnlich sind die Unterschiede in der Juraformation. Auch hier treten die durchlässigen, lockeren Bildungen bereits stark zurück, doch begegnen sie uns noch in dem Baltischen Jura in Gestalt Hunderte von Metern mächtiger Liassande. Die meisten Juragesteine besitzen nur eine Durchlässigkeit im großen, und zwar sind es auch hier wieder im wesentlichen Sandsteine und Kalksteine, während Tonschiefer, Mergelschiefer, Tonmergel, bituminöse Mergel die undurchlässigen Bildungen darstellen.

In der Triasformation spielt die Durchlässigkeit im kleinen eine große Rolle in den zahlreichen, im Buntsandstein auftretenden, entweder von vornherein mit unvollständiger Kornbindung verkitteten oder durch spätere Vorgänge ihrer Bindemittel wieder ganz oder teilweise beraubten, verkitteten, lockeren Sandsteinen. Als durchlässig im großen lassen sich auch hier wieder Kalksteine, Dolomite und Sandsteine anführen, erstere im Unteren Keuper, im ganzen Muschelkalk und als Rogenstein im Buntsandstein verbreitet, die Dolomite wesentlich auf Keuper und Mittleren Muschelkalk beschränkt, die Sandsteine im Oberen Keuper, im westdeutschen Muschelkalke und in der Buntsandsteinformation die Hauptrolle spielend. Als undurchlässig können wir die dolomitischen und gewöhnlichen Mergel, Tonschiefer und Schieferletten bezeichnen, die im Keuper, im Oberen und im Unteren Buntsandstein ihre Hauptverbreitung besitzen, im Muschelkalk dagegen zurücktreten.

In der Zechsteinformation sind durchlässig im großen die Kalksteine, Dolomite, Gipse und Anhydrite, während als undurchlässig die bunten Letten und der Salzton zu gelten haben.

In den paläozoischen Formationen herrscht große Übereinstimmung. Durchlässig im großen sind in ihnen allen die weitaus meisten Kalksteine, Sandsteine, Kieselschiefer, Quarzite, Grauwacken, Konglomerate, während die tonigen Bildungen, nämlich die meisten Tonschiefer, gewöhnliche und dolomitische Mergel, Rötelschiefer u. a. als undurchlässig zu gelten haben. Daß nicht auch die Schiefertone und Mergel eine Durchlässigkeit im großen und eine weitgehende Zerklüftung besitzen, liegt daran, daß die etwa in ihnen entstehenden Klüfte und Spalten sich sofort unter dem Gebirgsdrucke wieder vollständig wasserdicht schließen. Ein vorzügliches Beispiel bietet die Gegend von Bernburg, wo ein völlig übereinstimmendes System von Klüften und Spalten sowohl den Muschelkalk wie den Mittleren Buntsandstein durchsetzt, während solche Spalten und Klüfte in den zwischenliegenden Schichten des Oberen Buntsandsteins, die durchaus toniger Natur sind, völlig fehlen, ja, wo diese Tone des Röt sogar von unten her in die Spalten des Muschelkalks eingepreßt sind.

In den archäischen Gesteinen und im Verbreitungsgebiete aller metamorphen kristallinen Schiefer sind alle Gesteine fähig, durch Zerklüftung und Zertrümmerung eine Wasseraufnahmefähigkeit im Großen zu erlangen. Das gleiche gilt für alle Eruptivgesteine mit Ausnahme der jüngsten Laven und der Tuffe, zu denen auch die Traßbildungen zu rechnen sind. Sie alle sind durch einen großen Wasserreichtum aus-

gezeichnet, der neben der Zerklüftung bei den letztgenannten Gesteinen auch ganz wesentlich durch das große Porenvolumen bedingt wird.

Die durch die Mannigfaltigkeit der Lagerungsverhältnisse der Schichten bedingten verschiedenen Möglichkeiten der Schichtquellenbildung können wir folgendermaßen ordnen:

1. Horizontale Lagerung der undurchlässigen Schicht:
   a) an geradlinig verlaufenden Gehänge,
   b) an eingebuchtetem Gehänge;
2. Geneigte Lagerung der undurchlässigen Schicht:
   a) die Neigung verläuft in der Richtung des Tales und die Schichten streichen mehr oder weniger quer zum Talverlaufe (Quertäler),
   b) die Neigung verläuft quer zum Tal und die Schichten streichen in der Richtung des Tales (Längstäler);
      α) die Schichten besitzen Muldenbau,
      β) die Schichten besitzen Sattelbau,
      γ) das Tal ist in eine einseitig geneigte Tafel eingeschnitten;
   c) die undurchlässige Schicht besitzt eine unregelmäßige, wellig auf- und absteigende Oberfläche.

1a. Wenn an einem Talgehänge die Grenze einer eben lagernden, wasserführenden gegen eine darunterlagernde wasserundurchlässige Schicht in horizontaler Linie ausstreicht und das Talgehänge frei von Einbuchtungen ist, so muß auf dieser ganzen Linie das Grundwasser zutage treten, und zwar geschieht das dann in einer größeren Anzahl von zumeist kleineren Quellen, deren Wasserführung soweit zurückgehen kann, daß nur noch eine dauernde Durchfeuchtung des Bodens und die Bildung von Naßgallen und sumpfigen Stellen an der betreffenden Stelle stattfindet.

1b. Sobald der Talrand nicht in gerader Linie verläuft, sondern durch Bildung von kurzen Nebentälchen Einbuchtungen erhält, ändert sich das Verhältnis vollständig. In solchen Fällen muß die Bewegung des Grundwassers sich so vollziehen, daß seine Hauptmenge den Einbuchtungen zuströmt, während die Vorsprünge des Talrandes um so weniger Grundwasserspeisung erhalten, je näher die einzelnen Einbuchtungen aneinander rücken. Bei Häufung der kleinen, kurzen Nebentälchen können die Vorsprünge vollständig von der Wasserführung abgeschnitten werden und der Wasseraustritt vollzieht sich ganz ausschließlich in den Profileinbiegungen. Die Umbiegungsstellen des Talrandes an der Einmündung längerer oder kürzerer Nebentäler in das Haupttal sind also wasserarm.

2a. Bei geneigter Lagerung der Schichten müssen wir unterscheiden, ob die Schichten in der Richtung des Tales oder quer zu ihm streichen. Im letzteren Falle senkt sich die untere Grenze des Wasserträgers nach einer bestimmten Richtung hin; infolgedessen müssen auch die Quellenaustritte sich gegen den Talboden neigen und schließlich sein Niveau erreichen. Man beobachtet dabei, daß die Ergiebigkeit der einzelnen Wasseraustrittsstellen mit der zunehmenden Annäherung an den Talboden wächst und daß mit dessen Erreichung auch die stärksten Quellen angetroffen werden. Senkt sich endlich die untere Grenze des Wasserträgers unter den Talboden, so tritt sein Wasser nicht mehr als Quelle zutage, sondern ergießt sich in das Alluvium des Talbodens oder speist unmittelbar das Gewässer, welches offen im Tale fließt.

2b. Ganz anders liegt die Sache, wenn die Schichten in der Richtung des Tales streichen.

α. Ist das Tal in eine Mulde eingeschnitten (Fig. 43), so müssen wir natürlich auf beiden Seiten des Tales denselben Quellenhorizont wiederfinden, und zwar, wenn

das Tal genau der Muldenachse folgt, bei symmetrischer Ausbildung der beiden Talränder in gleicher Höhe. Liegen in einem solchen Systeme mehrere wasserführende Schichten übereinander, so gewinnen wir natürlich auch mehrere solcher übereinanderliegender Quellenhorizonte. Auch hier wieder können die muldenförmig gelagerten Schichten entweder eine horizontal liegende Muldenachse besitzen, und dann haben wir eine Abart des unter 1a geschilderten Falles vor uns, oder die Muldenachse kann geneigt sein, dann haben wir ein Gegenstück zum Fall 2a.



Fig. 43.

β. Umgekehrt liegt die Sache, wenn die Schichten sich in Sattelstellung befinden (Fig. 44); dann fallen sie natürlich von den Talrändern nach beiden Seiten ins Plateau und die Entstehung eines Quellenhorizonts ist unmöglich.

γ. Ist ein Tal in einen einseitig geneigten Schichtenverband eingeschnitten (Fig. 45), so haben wir eine Art Vereinigung der beiden eben besprochenen Fälle. Auf der einen Talseite fallen die Schichten von den Talrändern ab in den Berg hinein und die Möglichkeit eines Quellaustrittes ist völlig ausgeschlossen. Auf der anderen Seite dagegen fallen die Schichten dem Tale zu und die Möglichkeit eines Wasser-

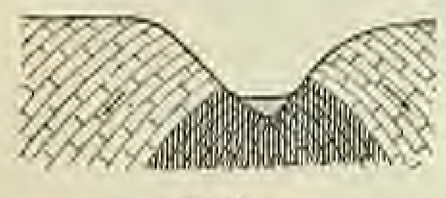


Fig. 44.



Fig. 45.

austritts ist gegeben, die Menge des zu erwartenden Wassers, d. h. die Ergiebigkeit solcher Quellen ist dann abhängig von der Größe des Speisungsgebietes der wasserführenden Schichten, d. h. von ihrem Einfallswinkel. Ist dieser steil, so ist das Nährgebiet klein und umgekehrt. Je flacher die Schichten einfallen, auf um so größeren Flächen werden sie im allgemeinen ausstreichen, und um so beträchtlicher wird ihre Speisung mit Grundwasser, um so ergiebiger werden die aus ihnen entspringenden Quellen sein.

2b. Besitzt eine undurchlässige Schicht eine unebene Oberfläche, sei es, daß dieselbe durch tektonische Bewegungen (Faltungen) herbeigeführt wurde, sei es, daß die Erosion vor der Ablagerung des Wasserträgers ihre Oberfläche umgestaltet hat, oder daß von oben her wirkende Kräfte, wie Gletscherdruck, ihre Oberfläche uneben gemacht haben, so ergibt sich in allen Fällen auf einer solchen Unterlage eine sehr mannigfaltige Gestalt der Wasseransammlungen. Diese bilden in ringsum geschlossenen Senken eines solchen Gebietes Grundwasserseen, über denen die oberen Teile sich als Grundwasserströme hinweg bewegen. Wird ein solches System von der Erosion angeschnitten, so sind die Wassermassen gezwungen, ihren Weg wesentlich in den Einschnitten und Einsenkungen, Rissen, Furchen, Mulden und Becken der undurchlässigen Unterlage zu nehmen (Fig. 46). An Talrändern, in welchen diese Grenzen flach verlaufen, werden wir die stärksten Quellen immer an den Punkten tiefster

Lagerung der unteren Grenze des Wasserträgers zu erwarten haben, während die höheren Teile dieser Grenzen trocken daliegen werden.

Alle geschilderten Fälle erfahren noch eine weitere Beeinflussung durch die Verschiedenheiten, die im Wesen des Grundwasserträgers selbst begründet liegen. Wie sich an der Oberfläche alles Wasser die bequemsten Abflußwege sucht und sie findet, so bewegt sich auch das Grundwasser in einigermaßen mannigfaltig zusammengesetzten durchlässigen Schichten mit Vorliebe auf den Flächen größerer Durchlässigkeit, und das sind selbstverständlich die Ablagerungen, welche das größte Porenvolumen besitzen, unter den losen Bildungen also die groben Kiese und Schotter und unter den



Fig. 46.
Quellenbildung auf unebener, undurchlässiger Unterlage.

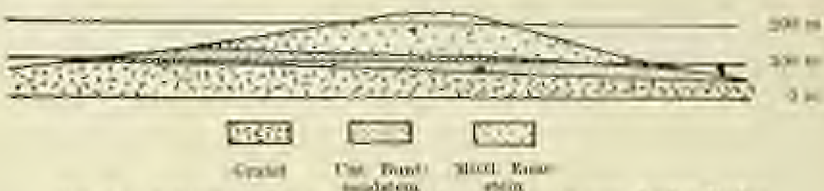


Fig. 47. Schichtquellen im Unteren Buntsandstein von Baden-Baden.

im großen durchlässigen Gestein die sprödesten und deshalb im allgemeinen am stärksten zerklüfteten. Wenn wir es in einem mächtigen Komplex solcher Schichten mit sehr häufigen Wechsellagerungen grober und feiner oder leicht und schwer durchlässiger Schichten zu tun haben, so wird sich ganz von selbst die Wasserbewegung im wesentlichen in den gröberen oder durchlässigeren Schichten vollziehen, und an den Schnittlinien dieser Wasserträger mit der Oberfläche werden uns die ergiebigsten Quellen immer da begegnen müssen, wo die gröbste oder leistungsfähigste Schicht des Wasserträgers an der Oberfläche ausstreicht. Es kann unter günstigen Umständen sogar eine Umkehrung des oben bezeichneten Verhältnisses erfolgen, daß nämlich größere Quellen an minder geeigneten Punkten der Quellenlinie hervorbrechen können, weil dort leichter leitende Schichten im Grundwasserträger vorhanden sind.

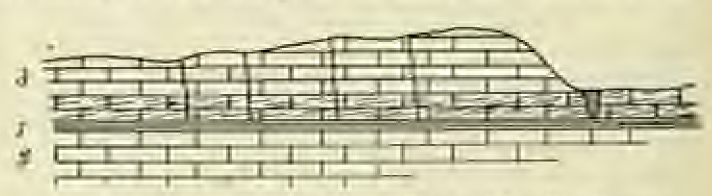


Fig. 48. Schichtquelle im Jura. (Blautopf bei Blaubeuren.)

Die absteigenden Schichtquellen stellen den am meisten verbreiteten Quellentypus dar und herrschen in manchen Gebieten, vor allem natürlich in ausgedehnten Tafelländern so vor, daß alle anderen Arten von Quellen gegen sie zurücktreten. Ich muß mich darauf beschränken, einige charakteristische Profile und Ansichten solcher Schichtquellen zu geben und wähle dazu ein Profil aus dem Buntsandsteingebiete von Baden-Baden (Fig. 47) und ein solches aus dem Schwäbischen Jura (Fig. 48), sowie

ein Bild ausgezeichneter Schichtquellen, nämlich eisenreicher Quellen in einem Steinbruche in der Schreibkreide von Lägerdorf in Holstein (Fig. 49).



Fig. 49. Schichtquellen in der Schreibkreide (nach W. Wolff).

4. Überfallquellen.

Die vierte Gruppe der absteigenden Quellen bilden die Überfallquellen. Sie entstehen, wenn ein schüssel- oder muldenförmig gebautes System undurchlässiger Schichten von durchlässigen, wasserführenden Bildungen überlagert wird. Die Aufspeicherung des Wassers in den letzteren findet so lange statt, bis die Oberfläche des Wasserspiegels die tiefste Stelle der undurchlässigen Umrandung und Unterlage erreicht hat (Fig. 50). Über diese hinweg findet dann ein Abfluß des überschüssigen Wassers statt. Die Ergiebigkeit solcher Quellen wird um so größer sein, je umfangreicher das durch den Bau der undurchlässigen Unterlage gegebene Nährgebiet ist und je weniger Abzapfstellen sich in der Umrandung einer solchen undurchlässigen Schüssel finden.



Fig. 50. Überfallquellen.

5. Stau- oder Barrierenquellen.

Wenn auf wasserführende Schichten sich eine undurchlässige Schicht auflegt, das Grundwasser aufstaut und es auf der Grenze der durchlässigen und undurchlässigen Bildungen zum Austritt zwingt, so entstehen Quellen, die als Stau- oder Barrierenquellen zu bezeichnen sind. Ihr Mechanismus wird in einfachster Weise durch

Fig. 51 erläutert, die wir einer Arbeit von Stille über das Gebiet von Paderborn entnehmen.

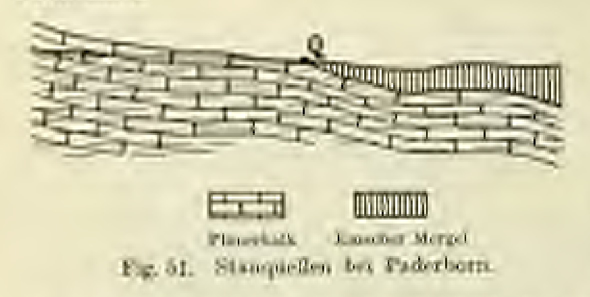


Fig. 51. Stauquellen bei Paderborn.

Als ferneres Beispiel einer Stauquelle führe ich die große, im klüftigen Zechstein entspringende, ringsum durch die Letten des Oberen Zechsteins und des Unteren Buntsandsteins aufgestaute, an Kalziumsulfat überaus reiche Quelle im Dorfe Vockerode am westlichen Rande des Meißner in Hessen an, die da entspringt (Fig. 52), wo das Bachtal die kreisförmig gestaltete Kuppel der Zechsteinschichten verläßt, also an der tiefsten Stelle, die die Erosion an ihrer Grenze geschaffen hat.

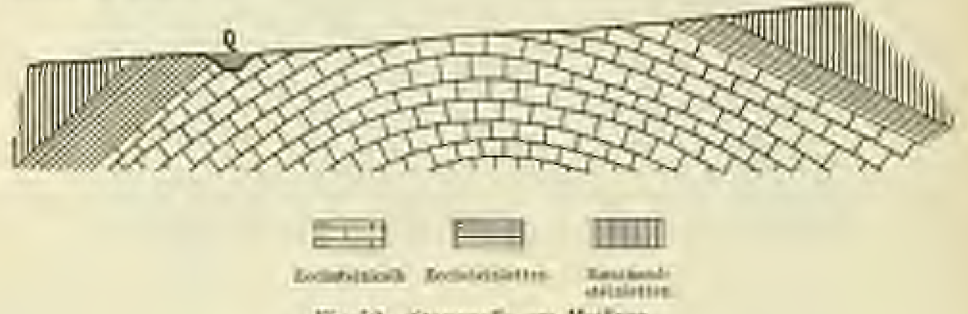


Fig. 52. Stauquelle am Meißner.

6. Spaltenquellen.

Die sechste Gruppe absteigender Quellen bilden die Spaltenquellen. Sie entstehen dadurch, daß in einem an sich undurchlässigen Gestein das in Klüften und Spalten und Höhlungen aufgespeicherte Grundwasser durch Vermittelung einer oder einer Anzahl dieser Klüfte, die in einem unter dem Spiegel des Grundwassers liegenden Niveau an die Oberfläche treten, angezapft und zutage befördert werden. Besonders in Kalkgebirgen sind solche Quellen reichlich vorhanden. Ihre Wasserergiebigkeit hängt immer davon ab, ein wie großes Gebiet sie entwässern und wieviel derartiger Quellaustritte aus einem und demselben Grundwasser-Reservoir gespeist werden. Meist liegen sie wenig über den tiefsten Teilen der Flußtäler oder noch etwas tiefer als deren Oberfläche und ergießen sich dann, ohne sichtbar zu werden, direkt in den Schutt, der das Tal oberflächlich überkleidet, oder treten im Flußbette selbst zutage und vermischen sich dann in einer oft gar nicht wahrnehmbaren Weise unmittelbar mit dem Wasserlaufe. Solche Spaltenquellen können uns in allen Gebieten begegnen, in denen im Kleinen undurchlässige, aber im Großen durchlässige spröde Gesteine auftreten, also in Gebieten, die aus Granit und anderen Eruptivgesteinen, aus Kalkstein, Quarzit, kristallinen Schiefer und ähnlichen spröden Gesteinen aufgebaut sind.

7. Verwerfungsquellen.

Sie bilden sich auf Spalten, an denen Verschiebungen der durch die Spalte getrennten Gebirgsschollen stattgefunden haben. Diese Verschiebungen müssen sich so

vollzogen haben, daß auf der einen Seite der trennenden Spalte durchlässige und wasserführende, auf der anderen Seite undurchlässige Schichten liegen. Alsdann werden an der Verwerfung die Wassermassen gestaut und müssen als absteigende Quelle zutage treten. Der Quellenaustritt erfolgt bisweilen oberhalb des Talbodens, liegt aber zumeist — da die Täler gewöhnlich den Verwerfungen folgen — in ihm. Beide Fälle sind in den nachfolgenden Beispielen vertreten. Aus der Art des Entstehens dieser Quellen geht hervor,

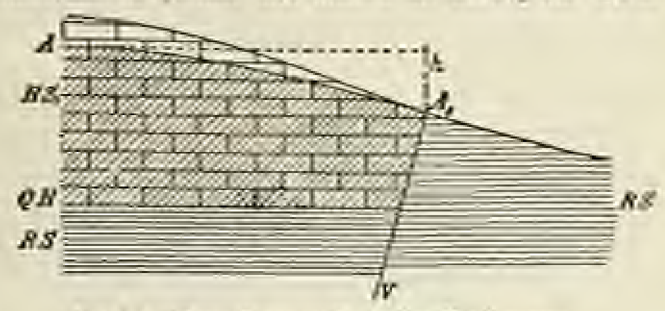


Fig. 53. Verwerfungsquelle in den Nordvogesen.

daß sie nur eine Abart der Seite 65—66 behandelten Stau- oder Barrierenquellen darstellen; der Stau wird bei ihnen nicht durch normale An- oder Auflagerung undurchlässiger Schichten, sondern durch eine mit Zerreißungen und Verschiebungen verbundene Nebeneinanderlagerung durchlässiger und undurchlässiger Gesteine bewirkt.

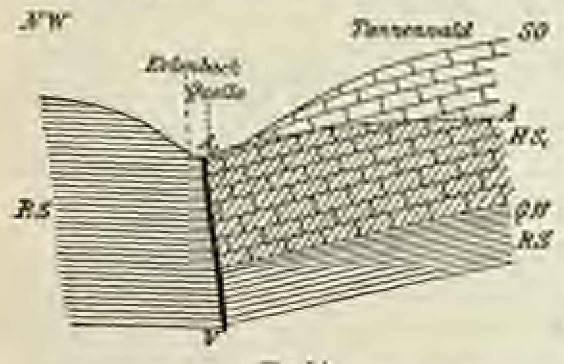


Fig. 54.
HS_1 = Hauptbuntsandstein, RS = Röteschiefer, QH = Quellenhorizont, AA_1 = Grundwasseroberfläche, V = Verwerfung.

Absteigende Verwerfungsquellen fehlen so gut wie ganz überall da, wo lockere quartäre und tertiäre Gesteine die Oberfläche aufbauen; ebenso vermissen wir sie naturgemäß in ungestört lagernden Tafelländern; dagegen sind sie häufig in tektonisch stark gestörten Gebieten, bei uns also vor allem im Schollengebiete des mittel- und süddeutschen Hügel- und Berglandes und in den Alpen.

Besser als alle Beschreibungen werden einige Beispiele den Bau dieser Art von Quellen erläutern.

Fig. 53 und 54 stellen nach einer Beschreibung von A. Leppla Verwerfungsquellen in den Nordvogesen dar; der Hauptbuntsandstein HS dient als Wasserträger, der ihn unterlagernde Permische Röteschiefer RS als Wasserstauer; er staut das Grundwasser nicht nur nach unten, sondern entlang der Verwerfung V auch nach der Seite und zwingt es, bei A_1 als Quelle zutage zu treten. In dem in Fig. 53 dargestellten Falle entspringt die Verwerfungsquelle am Abhange, im zweiten Falle im Talboden.

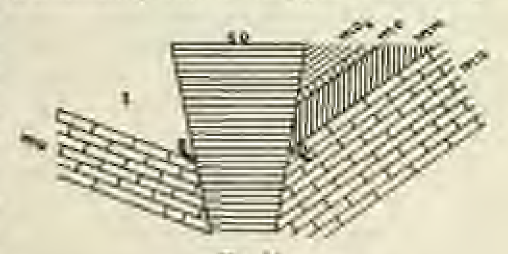


Fig. 55.
Verwerfungsquellen am Meißner.

Fig. 55 gibt im Grundrisse, Fig. 56 im Profile die Entstehung zweier kräftiger

Quellen am Ostabhange des Meißner. Während die ganze Westseite des Berges unter dem basaltbedeckten Braunkohlengebirge ausschließlich Unteren und Mittleren Buntsandstein zeigt, treten am Ostabhange Oberer Buntsandstein (so), Unterer Muschelkalk (mu), Mittlerer Muschelkalk (mm), Trochitenkalk (mo_1) und Nodosenschichten (mo_2) in z. T. ziemlich verwickelter Lagerung auf. In dem uns hier beschäftigenden Gebiete ist beiderseits einer keilförmigen Masse von undurchlässigem Röttonen Muschelkalk in ziemlich steiler Schichtenstellung mit nördlichem starken Einfallen niedergebrochen. Die im Unteren Muschelkalk am Abhange des Meißner versinkenden Wasser werden an seinem Fuße gestaut, einmal durch die mittels Verwerfung gegengelagerten Röttone und sodann durch die mittels einfacher Auflagerung sich quer vorlegenden dolomitischen Mergel des Mittleren Muschelkalkes; da wo beide wasserstauende Schichten zusammenstoßen, entspringt die als „Gespringe" bezeichnete Quelle; die symmetrisch dazu liegende Quelle westlich des Röthorstes, der Kalte Born, befindet sich wahrscheinlich in geologisch gleicher Lage.

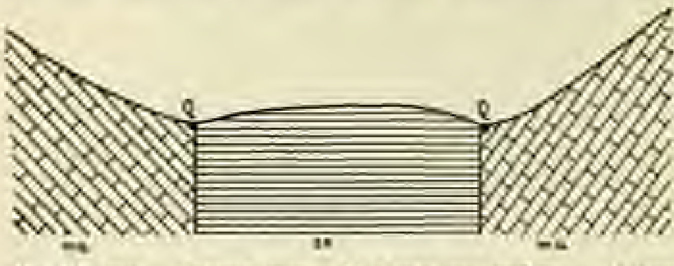


Fig. 56. mu = Unterer, mm = Mittlerer, mo und mo_1 = Oberer Muschelkalk, so = Röt.

Die ebenfalls sehr zahlreichen aufsteigenden Verwerfungsquellen sind einige Seiten später behandelt.

8. Die intermittierenden Quellen

Wir verstehen darunter kalte Quellen, die bald reichliches, bald nur wenig Wasser spenden, sowie solche, bei denen Wasserergiebigkeit und völlige Trockenheit mehr oder weniger regelmäßig miteinander abwechseln. Diese Quellenform entsteht dadurch, daß sich die Sickerwasser nach und nach in unterirdischen Höhlungen und Klüftungen ansammeln, die nach außen hin durch einen heberartigen Kanal einen Abfluß haben. Fig. 58, nach Haas, Quellenkunde, S. 82, gibt die Darstellung eines solchen Hebers. Es sei A-B-C eine einfache gebogene Röhre, deren Teil A-B nicht so weit hinabreicht, wie der Teil B-C fällt. Bringt man den kürzeren Teil mit einem Gefäß D in Verbindung und gibt Wasser in dieses letztere, so wird das Wasser, je nachdem dasselbe im Gefäß steigt, auch im Teile A-B ansteigen. Sobald es nun im Gefäß einen mit der Biegung der Röhre bei B gleich hohen Punkt erreicht hat, steigt es rasch in A-B hinauf und sinkt im Teile B-C hinab. Das Wasser fährt dann fort



Fig. 57. Intermittierende Quelle.

durch die Röhre zu laufen und das Gefäß entleert sich, bis sich die Oberfläche des Wassers unter der Öffnung des Heberrohres bei A befindet. Wir denken uns nun nach Fig. 57 im Gestein Klüfte und einen Hohlraum D, in welchen an verschiedenen Stellen, so auch beim Punkte E, Wasser einströmt oder nach und nach einsickert.

Je mehr das Wasser die Höhlung erfüllt, um so mehr steigt es auch im Zweige A-B an. Hat es die Höhe von B erreicht, so fließt es in B-C hinab, indem es aus diesem Teile der Spalten mit Geräusch alle Luft vertreibt, und es wird fortfahren, sich durch diesen Abzugskanal zu entleeren, bis das Sammelbecken D fast ganz wasserfrei geworden ist, also bis das Niveau des Wassers in demselben unter dasjenige des Punktes A sank. Dann hört das Fließen auf und wird erst wieder beginnen können, wenn das Wasser im Hohlraum D wieder das Niveau von Punkte B erreicht hat. Die Dauer des Fließens einer solchen intermittierenden Quelle hängt demnach ab von dem Umfange des Sammelreservoirs, von der Wasserzufuhr, welche dasselbe enthält, und naturgemäß auch vom Durchmesser der Abflußkanäle. Daraus erhellt, daß einige intermittierende Quellen nur wenige Minuten, andere dagegen stunden- oder tagelang fließen. Es ist ferner klar, daß, um eine intermittierende Quelle zu erzeugen, die Abzugskanäle mehr Wasser fortführen müssen, als die dem Sammelbecken zugeführte Wassermenge beträgt, denn sonst würde sich ja das Wasser ständig in der Höhe von Biegung B erhalten können, und das Fließen der Quelle erlitte keinerlei Unterbrechungen. Da des weiteren das Fließen von der Wassermenge abhängt, welche sich zu der Zeit im Sammelbecken befindet, wo der Heber in Tätigkeit tritt, und von derjenigen, welche sich während dieser letzteren darein ergießt, so ist es plausibel, wenn während starker Regenfälle, wodurch die Wasserzufuhr vermehrt und das Sammelbecken rascher gefüllt wird, die Zeit des Intermittierens einer solchen Quelle kürzer ist als diejenige ihres Fließens. Ist dagegen die Wasserzufuhr infolge von Trockenheit eine nur geringe, so intermittiert die Quelle während längerer Zeiträume, um nur während kürzerer Perioden zu fließen. Man könnte daher manche dieser intermittierenden Quellen mit demselben Rechte Hungerbrunnen nennen wie diejenigen, auf welche man sonst diesen Namen überträgt, was übrigens auch schon geschehen ist.



Fig. 58. Heber.

B. Aufsteigende Quellen.

1. Auftrieb durch hydrostatischen Druck:
   a. Schichtquellen,
   b. Verwerfungsquellen;
2. Auftrieb durch Gase:
   a. Wasserdampf,
   b. Kohlensäure,
   c. Kohlenwasserstoff.

1. Auftrieb durch hydrostatischen Druck.

Ia. Schichtquellen. Wenn eine nicht in ebener Lagerung befindliche, sondern gefaltete oder sonstwie verbogene, wasserführende Schicht, die zwischen zwei undurchlässigen Schichten eingeschlossen liegt, so zutage ausstreicht, daß der ausstreichende Teil in dem ansteigenden Schenkel eines Faltenstückes liegt (Fig. 59), daß also die Schicht an der Stelle des Ausstrichs nach unten einfällt und die Wasserführung derselben Schicht bis zu einem höheren Niveau als dem des Ausstrichs emporreicht, so muß das Wasser an den tieferen Teile u des Ausstrichs als Sprudelquelle zutage treten, und zwar mit um so stärkerem Auftriebe, je beträchtlicher der Höhenunterschied zwischen dem obersten Wasserspiegel innerhalb der Schicht und seinem Austrittspunkte ist. Besonders in den losen quartären und tertiären Bildungen Norddeutschlands, die vielfach durch glaziale Erosion eine zum Teil sehr verwickelte Störung ihrer Lagerung durch Aufrichtung, Faltung, Zerrung usw. erfahren haben, ist diese Art der Quellenbildung sehr verbreitet, und die Mehrzahl der Sprudelquellen Norddeutschlands dürfte zu ihnen gehören. In solchen Quellbecken sieht man meist eine starke Wirbelbewegung und ein kräftiges Spiel der Sandkörner und bisweilen sogar eine glockenförmige Aufwölbung der Oberfläche.



Fig. 59. Aufsteigende Schichtquelle.

Ib. Aufsteigende Verwerfungsquellen. In Gebieten, in denen die Erdkruste durch Verwerfungen zerschnitten ist, an denen Verschiebungen der einzelnen Schollen stattgefunden haben, spielt die zweite Gruppe, die der aufsteigenden Verwerfungsquellen, eine wesentliche Rolle und beherrscht vielfach größere Gebiete ausschließlich. Im Prinzip ist die Entstehung dieser Verwerfungsquellen sehr einfach und wird durch die folgende Skizze (Fig. 60) erläutert. Voraussetzung ist, daß ein Schichtensystem, in dem sich druckwasserführende Schichten in geneigter Lagerung befinden, so durch eine Verwerfung abgeschnitten wird, daß die durchlässigen Schichten an der Verwerfung an undurchlässige anstoßen. In diesem Falle kann das Wasser, welches auf der durchlässigen Schicht von der Oberfläche her einsinkt und auf deren undurchlässiger Unterlage in die Tiefe wandert, wobei es nach kurzer Zeit durch völlige Ausfüllung der durchlässigen Schicht

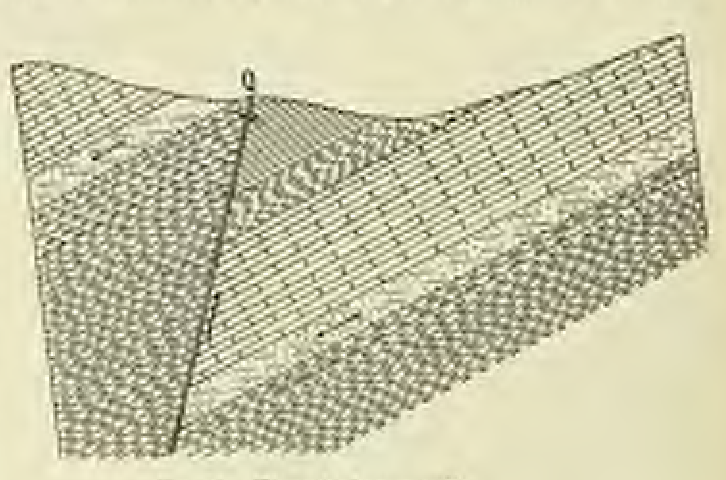


Fig. 61. Überschiebungsquelle.

sich in Druckwasser umwandelt, nicht weiter als bis an die Verwerfung seine Richtung einhalten und wird gestaut. Es können verschiedene Fälle eintreten: entweder ist die Verwerfung an sich noch durchlässig, sie bildet noch eine klaffende oder durch spätere Mineralbildungen nur unvollkommen wieder ausgefüllte Spalte, oder aber sie ist völlig geschlossen. Im letzteren Falle aber ist gewöhnlich das Nebengestein durch die bei der Spaltenbildung entstandenen starken Eingriffe so zerstört, daß es ein etwas höheres Maß von Durchlässigkeit erlangt und behalten hat. In jedem Falle bietet sich dem an der Verwerfung selbst unter mehr oder weniger hohem Drucke stehenden Wasser eine Möglichkeit, diesem Drucke dadurch nachzugeben, daß es sich in der Richtung der Verwerfungsspalte aufwärts bewegt. Genügt der vorhandene Druck, um das Wasser bis an die Oberfläche emporzutreiben, so fließt es bei nur geringem Überdruck als ruhige Quelle ab, bei starkem Druck als Sprudelquelle.



Fig. 61. Bewegung des artesischen Wassers auf Spalten.

Naturgemäß sind die stärksten Quellen da entwickelt, wo die Verwerfungslinie infolge späterer Erosion die Erdoberfläche an der tiefsten Stelle schneidet, während an den etwas höher gelegenen Punkten die Wasserführung abnimmt, meist aber nicht ganz verschwindet. Die Folge davon ist, daß sich derartige aufsteigende Verwerfungsquellen gewöhnlich in langen Linien angeordnet finden, in echten Verwerfungs-Quellenlinien, die einerseits zur Feststellung der Tektonik des Gebietes, anderseits zur Verfolgung der Quellen selbst behufs Fassung und Sammlung benutzt werden können.

Es ist aber nicht einmal nötig, daß der Gesteinscharakter beiderseits der Verwerfungsspalte sehr starke Unterschiede in bezug auf die Wasserführungsmöglichkeit besitzt. Es genügt vielmehr, daß in manchen Gesteinen, besonders in Sandsteinen, der Durchlässigkeitsgrad des Gesteins entlang der Verwerfungsspalte eine Verminderung erfährt, indem durch Zerreibung und Zermalmung der einzelnen Quarzkörner dünne Beschläge toniger Massen auf der Verwerfungskluft erzeugt werden, die nun ihrerseits einen Stau ausüben und das Wasser zum Aufsteigen veranlassen können. Es ist auch nicht nötig, daß die gesamte Wassermenge als Quelle wieder zutage tritt. Sobald nämlich, wie in nebenstehender Fig. 61 durch Pfeile angedeutet, das auf der Verwerfungsspalte aufsteigende Wasser auf seinem Wege abermals eine auf der anderen Seite der Verwerfung nach unten einfallende, wasseraufnahmefähige Schicht antrifft, wird es auf dieser ganz oder teilweise in die Tiefe wandern und seinen Weg so lange fortsetzen, bis es auf einen neuen Stau trifft.

Die Verwerfungen, zu denen wir naturgemäß auch die Überschiebungen rechnen müssen (in Fig. 60 stellt Q eine „Überschiebungsquelle“ dar), treten entweder einzeln oder gesellig auf. Wir kennen große Gebiete, die von einer einzigen großen Verwerfung

beherrscht werden, während sie in anderen Gegenden so eng geschart auftreten, daß die Abstände der einzelnen Störungslinien voneinander oft nur wenige Meter betragen. In diesen Fällen wird der Mechanismus der aufsteigenden Verwerfungsquellen mannigfaltiger und verwickelter und besonders da, wo ein System von solchen Verwerfungsspalten einen alten, stehen gebliebenen Horst allseitig umgrenzt und in enger Häufung auftritt, entstehen die mannigfachsten Typen solcher Quellen.

Zu den aufsteigenden Verwerfungsquellen gehört ein sehr großer Teil unserer warmen und heißen Quellen, die uns aus diesem Grunde auch sehr häufig in langen Linien angeordnet begegnen. Man ist berechtigt, solche auf weithin verfolgbaren Verwerfungen aufsetzenden Quellen unter dem Namen einer Quellen- oder Thermenlinie zusammenzufassen und beispielsweise von einer erzgebirgischen oder Wiener Thermenlinie zu sprechen.

Die erstgenannte wird durch eine den Südabfall des Erzgebirges begleitende und veranlassende gewaltige Bruchlinie gebildet, die nicht aus einer einzigen Spalte besteht, sondern aus einem sich vielfach zerschlagenden Spaltenbündel, von dem sich seitliche Nebenspalten abzweigen. Auf solchen Nebenspalten setzen im Porphyr die Teplitzer, im Granit die Karlsbader heißen Quellen auf. Auf einer Verwerfung zwischen Granit und paläozoischen Sedimenten setzen die heißen Quellen von Baden-Baden auf, auf einer solchen im devonischen Kalkstein diejenigen von Aachen-Burtscheid. In allen diesen Fällen ist es nicht möglich, den gesamten Weg des Wassers in einwandfreier Weise darzustellen; man darf aber mit Rücksicht auf die hohen Temperaturen, die viele dieser Quellen zeigen, schließen, daß der absteigende Ast, auf dem die Wasser so lange in die Tiefe wandern, bis sie die Verwerfung erreichen, sehr weit, unter Umständen einige tausend Meter tief hinabreicht, und daß die Temperatur des aufsteigenden Wassers bei der Erreichung der Oberfläche um so höher ist, aus je größerer Tiefe es kommt und je rascher es den aufsteigenden Teil seines Weges durchmißt. Ein prinzipieller Unterschied zwischen solchen Thermalwassern und gewöhnlichem Grundwasser besteht nicht; nur haben erstere vermöge ihrer höheren Temperatur viel mehr Fähigkeit, aus dem durchwanderten Gestein mineralische Stoffe aufzulösen und fortzuführen.

Die aufsteigenden Quellen brauchen — ganz abgesehen von den bereits besprochenen aufsteigenden Schichtquellen — nicht an Spalten geknüpft zu sein, auf denen Verschiebungen aneinander grenzender Schollen, also Verwerfungen, stattgefunden haben; in vielen Fällen genügen einfache Spalten, durch die den zwischen undurchlässigen Schichten eingeschlossenen und in die Tiefe hinabgeführten Wassern Gelegenheit geboten wird, auf kurzem Wege wieder zur Oberfläche empor zu gelangen. Dahin gehören die Thermalquellen von Wildbad im Schwarzwalde und von Pfäffers in der Schweiz. Ihre erhöhte Temperatur zeigt uns, daß auch solche einfachen, nicht mit Verwerfungen verbundenen Klüfte bis zu sehr erheblichen Tiefen hinabreichen können.

Daß die weit überwiegende Mehrzahl der heißen Quellen nicht durch juveniles, sondern durch vadoses Wasser gespeist wird, wird durch die Abhängigkeit ihrer Wasserführung von meteorologischen Vorgängen der Oberfläche bewiesen; wie stark dabei die Verzögerung werden kann, mit der trockne und nasse Jahre sich in den Erträgnissen der Quellen widerspiegeln, zeigt das Beispiel der Thermen von Baden in der Schweiz, deren Wasser durch die Trias aus den Alpen kommt, in 1500 m Tiefe unter Zürich hindurchgeht und mit $1^1/_2$—2 Jahren Verzögerung auf nasse bzw. trockene Jahre reagiert:

sehr trockenes Jahr 1865	Thermen stark
sehr nasses Jahr 1866 . .	Thermen abnehmend
mittleres Jahr 1867 . . .	Thermen abnehmend, dann von September an zunehmend
mittleres Jahr 1868 . . .	Thermen ungewöhnlich stark.

Die Wirkungen des Jahres 1866 machen sich also erst 1868 bemerklich (nach briefl. Mitteilung von Alb. Heim).

2. Auftrieb durch Gase.

2a. Wasserdampf. Die Entstehung aufsteigender Quellen durch Wasserdämpfe wird in der Art veranlaßt, daß stark überhitzte Wasserdämpfe auf Spalten aus der Tiefe emporsteigen, auf ihrem Wege Grundwasser antreffen, dieses mit emporreißen, unter Umständen bis zum Siedepunkt erhitzen und schließlich bis an die Oberfläche emportragen. Dieses Wasser kann entweder juveniles Wasser sein, welches infolge Entgasung vulkanischer Magmen aus der Tiefe aufsteigt, oder es kann Grundwasser sein, welches durch geneigte Schichtenlagerung in so große Tiefen der Erde geführt wird, daß die geothermische Tiefenstufe ausreicht, es völlig in Dampf umzuwandeln. Ist die Masse des empordrängenden Wasserdampfes sehr groß und der Kanal, durch den es emporkommt, sehr eng, so wird die Geschwindigkeit der Bewegung außerordentlich gesteigert, und es werden alsdann diese Quellen zu kochenden Springquellen, die nach den am längsten bekannten Vorkommen im südwestlichen Island als Geiser bezeichnet werden.

Diese kochenden Springquellen, die entweder dauernd oder in regelmäßigen Zwischenräumen ihre Wasserstrahlen zu oft bedeutenden Höhen emporschleudern, finden sich heute außer in Island im Gebiete des Yellowstone-Parks in Nordamerika, sowie in einer ganzen Anzahl kleinerer Vorkommnisse in Zentralasien in Tibet, während ein viertes, früher gleichfalls sehr berühmtes Vorkommen am Waikatore auf Neuseeland seit einer Reihe von Jahren durch gewaltige Vulkanausbrüche völlig zerstört ist.

Der Große Geiser auf Island liegt etwa 110 m über dem Meeresspiegel in einer breiten Ebene, die sich an einen Trachythügel anlehnt. Der Geiser selbst entsteigt einem Untergrunde von sehr jungen Anschwemmungen und ist von einer dicken Schicht von Kieselsinter, der durch die Quellen selbst erzeugt ist, umlagert worden. Er besitzt einen abgestumpften Eruptionskegel, auf dessen Oberfläche ein etwa 17 m im Durchmesser haltendes, flaches Becken eingesenkt ist. In der Mitte dieses Beckens senkt sich, oben etwa 5 m breit, nach unten schmäler werdend, das Rohr des Brunnens in die Tiefe, und zwar bis $23\frac{1}{2}$ m. Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist das Becken mit kristallklarem Wasser von 82° C erfüllt. In einigen kleinen Abflußrinnen läuft das Wasser langsam über die Böschung des Kegels ab. Von Zeit zu Zeit erfolgen unterirdische Detonationen und das Wasser hebt sich glockenförmig im Becken empor. In Zwischenräumen von wechselnder Länge aber steigern sich diese kleinen Eruptionen und es kommt zu gewaltigen Ausbrüchen. Die Explosionen nehmen an Geräusch und Stärke zu, das Wasser im Becken schlägt hohe Wellen und Wirbel, aus der Mitte des Beckens erheben sich gewaltige Dampfblasen und wenige Augenblicke später schießt ein Wasserstrahl von 25—30 m Höhe empor. Ihm folgt schnell ein zweiter und ein dritter, und nun kommt es zu einem minutenlangen, ununterbrochenen Ausbruch, bei dem die niederfallenden Wasserstrahlen von den neu hervorbrechenden immer wieder mit emporgetragen werden. Nach einigen Minuten ist der Ausbruch zu Ende. Große Mengen Wassers sind über den Rand des Beckens geflossen; dieses selbst ist nach dem Ausbruch trocken, und in dem inneren Rohre ist das Wasser eben-

fällt nach 2 m unter die Oberfläche gesunken. Langsam steigt es wieder an und die einzelnen Vorgänge setzen von neuem ein. Der Große Geiser hat mit den Pausen zwischen seinen Eruptionen häufig gewechselt. In früheren Zeiten erfolgte fast alle 24 Stunden ein Ausbruch; in den 80er Jahren mußte man manchmal zwei bis drei Wochen von einem zum anderen warten, heute sollen sie wieder in kürzeren Zwischenräumen, alle zwei bis drei Tage, eintreten. Überhaupt sind die Geiser-Phänomene raschen Änderungen unterworfen. So existierte noch in den 80er Jahren in geringer Entfernung vom Großen Geiser eine andere Springquelle, der Strokkur, der keinen oberflächlichen Krater besaß, sondern eine unmittelbar in der ebenen Oberfläche endigende Röhre, deren Durchmesser oben etwa $2^1/_2$ m betrug, sich nach unten hin aber bis auf $^1/_4$ m verengte. Das Wasser in der Röhre stand 3 m unter der Oberfläche und war ununterbrochen in starker Wallung begriffen. Von Zeit zu Zeit erfolgten auch hier Eruptionen, die denen des großen Geisers an Größe und Erhabenheit kaum nachstanden. Diese Springquelle besaß die Eigentümlichkeit, jederzeit zu einer Eruption veranlaßt werden zu können, und zwar dadurch, daß man den verengten unteren Teil des Trichters durch Hineinwerfen großer Rasen- und Torfstücke verstopfte. Alsdann trat nach 10—40 Minuten die Eruption unweigerlich ein, und der Versuch konnte beliebig oft wiederholt werden.

Außerordentlich großartig sind die Geiser des Yellowstone-Parks auf der Grenze der Staaten Wyoming und Montana. Dieses erst im Jahre 1869 entdeckte und erst im Jahre 1871 durch verschiedene Expeditionen genauer erforschte Gebiet enthält eine ungeheuer große Zahl von heißen Quellen, die auf 10 000 geschätzt wird. Unter diesen Quellen finden sich viele echte, periodisch ausbrechende Geiser, welche mächtige Absätze von Kalk- und Kieselsinter bilden. An Großartigkeit der Eruptionen übertreffen einige den großen isländischen Geiser, da sie ihre Wasserstrahlen bis 60 m und höher emporschleudern. Der gewaltigste ist der Giant mit 10 Fuß hohem und 24 Fuß im Durchmesser betragenden Auswurfskegel, aus welchem in langen Zwischenräumen Wasserstrahlen von 30—60 m Höhe emporsteigen. Der Beehive-Geiser (Fig. 62) hat einen kleinen, sehr regelmäßigen Kegel, aus dem einmal täglich eine gigantische Wassersäule bis 85 m Höhe emporsteigt, während der Old Faithful-Geiser mit wunderbarer Regelmäßigkeit alle 65 Minuten seinen mächtigen Strahl 40 m hoch emporschleudert. Neben ihnen treiben noch zahlreiche andere ihr wildes Spiel und gestalten den Yellowstone-Park zu einem Weltwunder, dem sich nichts in dieser Art ebenbürtig zur Seite stellen kann.

In Tibet wurden im Jahre 1871 durch Oberst Montgomery in 4700 m Meereshöhe heiße Quellen an einer ganzen Anzahl von Stellen, besonders zu Naisum-Chuja entdeckt. Viele von ihnen sind Springquellen, deren Fontäne sich 12, 15 und 20 m hoch erhebt unter starkem Geräusch und Entwicklung gewaltiger Dampfmassen. Ihre Temperatur entspricht dem Siedepunkt, der in dieser Höhe 84° beträgt. Auch hier scheint der Wasserdampf die Ursache der Eruptionen zu sein und diese selbst sind deshalb unter die Gruppe der intermittierenden Geiser zu stellen.

Zur Erklärung der Geiser-Erscheinungen ist eine ganze Anzahl von Theorien aufgestellt worden. Mackenzie nahm die Existenz unterirdischer Hohlräume an, die wie Dampfkessel funktionieren und abwechselnd mit Dampf und mit heißem Wasser angefüllt sind. Diese Ansicht stimmt jedoch nicht mit den Tatsachen überein, die besonders an dem isländischen Geiser genau untersucht sind, vor allen Dingen aber nicht mit den merkwürdigen Beobachtungen Bunsens. Er senkte ein registrierendes Thermometer vor einem großen Ausbruch auf den Grund des Geiserrohres und fand, daß es nach dem Ausbruch völlig unverletzt war und daß überdies während des Aus-



Fig. 62. Beehive-Geiser.

bruches die Temperatur in der Tiefe des Rohres nicht hoch genug gestiegen war, um daselbst das Wasser, entsprechend dem auf ihm lastenden Drucke, zum Kochen zu bringen. Daraus geht hervor, daß die Explosionen nicht durch Eindringen von Dampf in den unteren Teil des Rohres entstanden sein können, sondern daß in einem etwas höher gelegenen Teile des Rohres die Ursache zu suchen ist. Die Bunsenschen Untersuchungen ergaben das in der folgenden Tabelle wiedergegebene Resultat.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich: 1. daß die Temperatur der Wassersäule im Geiser von oben nach unten zunimmt, 2. daß die Temperatur, kleinere Störungen abgerechnet, an allen Punkten der Wassersäule mit der seit der letzten Eruption verflossenen Zeit in stetem Steigen begriffen ist, 3. daß dieselbe an keinem Punkte, selbst einige Minuten vor dem großen Ausbruch nicht, in der ruhenden Wassersäule den Kochpunkt erreichte, der dem Atmosphären- und Wasserdrucke am Orte der Beobachtung entspricht, 4. daß die Temperatur in der mittleren Höhe des Geiserrohres dem daselbst der drückenden Wassersäule entsprechenden Kochpunkte am nächsten liegt und ihm um so näher rückt, je mehr der Zeitpunkt einer großen Eruption heranaht.

6. Juli 8 Uhr 20 Min. nachm.		7. Juli 2 Uhr 55 Min. nachm.		7. Juli 7 Uhr 58 Min. nachm.	
Höhe über dem Boden	Temperatur	Höhe über dem Boden	Temperatur	Höhe über dem Boden	Temperatur
m	° C	m	° C	m	° C
0	123,6	0	127,5	0	126,5
4,8	122,7	5	123,0	—	—
9,6	113,0	9	120,4	7,85	121,8
14,4	85,8	14,75	106,4	14,75	110,0
19,2	82,6	19,55	85,2	19,55	84,7

Faßt man zunächst die Periode ins Auge, welche der Eruption unmittelbar vorangeht, so ergibt sich, daß nur ein sehr geringer Anstoß nötig ist, um einen großen Teil der Wassersäule plötzlich zum Kochen zu bringen und, wie sich sogleich ergeben wird, in Eruption zu versetzen; jede Ursache nämlich, welche die Wassersäule nur um einige Meter emporhebt, muß diese Wirkung haben. Denkt man sich eine solche Hebung um 2 m, so wird dadurch die lastende Flüssigkeitssäule entsprechend verkürzt, der Druck vermindert. Dadurch gerät ein Teil des Wassers ins Kochen und es bildet sich Dampf. Dieser hebt das Wasser noch weiter, immer größere Massen desselben geraten in Druckverhältnisse, unter denen sie kochen, und so pflanzt sich die Dampfentwicklung auf den größten Teil der Wassersäule fort.

Ist es demnach einleuchtend, daß die Wassersäule im Geiserrohre vom Mittelpunkte aus auf eine gewisse Erstreckung hin plötzlich ins Kochen gerät, durch den dabei gebildeten Dampf gehoben allmählich unter den Druck von nur einer Atmosphäre gelangt, so läßt sich anderseits leicht nachweisen, daß die bei diesem Verdampfungsprozesse entwickelte mechanische Kraft mehr als hinreichend erscheint, um die ungeheure Wassermasse des Geisers bis zu der erstaunenswerten Höhe emporzuschleudern, welche diesem schönen Eruptionsphänomen einen so großartigen Charakter verleiht. Die ganze Geisersäule, von dem Punkte an gerechnet, wo ihre Temperatur 100° C beträgt, bis zum Boden, würde eine Dampfsäule von 1041 m ergeben; daß diese ungeheure Kraft sich nicht in einem einzigen Eruptionsstrahle erschöpfen kann, ist leicht begreiflich, denn die in der Luft abgekühlten Wasserstrahlen des Ausbruches stürzen fortwährend in das Geiserrohr zurück und unterbrechen die Kraft der empor-

dringenden Dampfsäule auf Augenblicke dadurch, daß der Dampf in dem abgekühlt zurückstürzenden Wasser so lange verdichtet wird, bis die Temperatur des letzteren wieder auf den Kochpunkt gestiegen ist, es dadurch von neuem die Fähigkeit erlangt, emporgeschleudert zu werden. Daß die Unterbrechung der gleichsam in Schüssen aus dem Rohre hervorbrechenden Wassergarben in der Tat diesem Umstande beizumessen ist, davon kann man sich leicht durch die Wahrnehmung überzeugen, daß zwischen den einzelnen emporsteigenden Strahlen das Wasser aus dem Bassin in die Röhre zurückströmt und selbst auf Augenblicke mit Gewalt von derselben eingesogen wird. Diese Erscheinung erklärt zugleich die oft auf einen Zeitraum von mehr als vier Minuten verlängerte Dauer der großen Eruption.

Es bleibt nur noch zu erklären, durch welche Ursache die Wassersäule jene Hebung erleidet, die den ersten Anstoß zur Eruption gibt. Ein großer Teil der isländischen Thermen zeigt die Eigentümlichkeit, daß sich periodisch an gewissen Stellen in dem Wasser des Quellbassins eine große Anzahl von Dampfblasen bildet, die beim Aufsteigen in eine obere kältere Schicht plötzlich wieder verdichtet werden. Es entsteht dadurch stets eine kleine Detonation, die von einer halbkugelförmigen Hebung und gleich darauf wieder erfolgenden Senkung der Wasseroberfläche begleitet ist. Auch der Große Geiser ist durch eine periodische Folge solcher Dampfdetonationen charakterisiert, die erst 4—5 Stunden nach einer großen Eruption ihren Anfang nehmen und sich dann in Zwischenräumen von 1—2 Stunden bis zum nächsten Ausbruche wiederholen. Eine solche Hebung ist aber nicht eher imstande, irgend eine Wasserschicht in eine Höhe zu versetzen, wo sie infolge der daselbst stattfindenden Druckverminderung ins Kochen geraten könnte, bis die Wassermasse durch allmähliche Erhitzung die etwas höhere Temperatur angenommen hat, welche einige Minuten vor dem wirklich eintretenden Ausbruch in der Tat beobachtet wurde. Alle übrigen dieser Periode vorangehenden Hebungen dagegen werden nur imstande sein, die unteren erhitzten Wassermassen durch Stoß in den oberen Teil der Geiserröhre teilweise emporzutreiben, wo diese Massen unter dem verminderten Drucke ins Kochen geraten und die kleinen, mit geringen Eruptionen verbundenen Aufkochungen bewirken, die man zwischen den größeren Ausbrüchen beobachtet. Diese kleinen Eruptionen sind daher gleichsam mißlungene Anfänge der großen, die sich von dem Ausgangspunkte der Dampfbildung wegen der noch zu niedrigen Temperatur der Wassersäule nur auf kurze Erstreckungen hin fortpflanzen können.

2b. Kohlensäure. An zahlreichen Stellen der Erde, besonders in Gebieten, an denen sich vor nicht allzulanger geologischer Zeit vulkanische Erscheinungen abgespielt haben, entströmt dem Erdinnern Kohlensäure in größeren oder geringeren Massen; über ihren Ursprung sind die Meinungen geteilt. Nach der einen Ansicht stellen sie die letzten Entgasungsprodukte unterirdischer, erkaltender Magmaherde dar, während sie nach anderer Auffassung aus Lagern von Kalkstein herrühren sollen, die durch tektonische Vorgänge in so große Erdtiefe gerückt sind, daß sie bei der daselbst herrschenden Temperatur eine Zersetzung unter Freiwerden von Kohlensäure erfahren.

Gegen die letztere Meinung läßt sich das Bedenken aussprechen, daß mit der zunehmenden Tiefenlage auch der Druck bei je $2^1/_2$ m um eine Atmosphäre wächst, und daß bekanntlich die Dissoziation des kohlensauren Kalks um so höhere Temperaturen erfordert, je höher der auf ihm lastende Druck ist.

Der Austritt der Kohlensäure erfolgt entweder in Form trockenen Gases, wie in der Solfatara bei Neapel, in gewissen Schluchten im Gebiete des Yellowstone-Parks und an zahlreichen Stellen der Rheinprovinz (Eifel, Westerwald), oder das aufsteigende

Gas trifft auf seinem Wege gewöhnliches Grundwasser oder mineralisierte Wässer an, reißt sie mit sich empor und tritt dann als Kohlensäuerling zutage. Auch durch Bohrungen sind beide Erscheinungen angetroffen worden. So hat beispielsweise eine im Zechstein endigende Bohrung bei Sontra am Fuße des Thüringer Waldes jahrelang gewaltige Mengen trockener Kohlensäure geliefert, während im Brohltale und bei Gondron in Frankreich durch solche Bohrungen gleichzeitig Grundwasser angetroffen ist, so daß nun aus dem Bohrloche intermittierend Kohlensäure und durch Kohlensäure getriebene Wasserstrahlen donnernd und knatternd emporsteigen.

Für die Mechanik des Auftriebes durch Gase hat Kampe in Karlsbad eine Theorie aufgestellt, die geeignet erscheint, zahlreiche Erscheinungen zu erklären. Er schreibt[1]:

„Infolge der Verdrängung des Wassers durch das freie Gasvolumen erhält das Gemisch ein viel geringeres spezifisches Gewicht als Wasser; aber dieses spezifische Gewicht ist eine sehr veränderliche Größe: abhängig vom Gasvolumen, variiert es wie dieses mit dem Drucke, und zwar infolge der Kompressibilität und der Absorption; umgekehrt ist dieser Druck im Quellenwege selbst eine Funktion des spezifischen Gewichtes. Aus dieser kreisförmigen Beziehung, ausgedrückt in Differentialgleichungen, ergibt sich durch Integration das mathematische Gesetz, nach welchem in Gemischquellen der Druck mit der Tiefe zunimmt.

Doch sind dabei noch weitere Faktoren von Einfluß; da das Gas im Wasser auch während der Bewegung einen Auftrieb erleidet, so eilt es dem Wasser voraus. Dieses „Voreilen" schwächt die geschilderte Wirkung des Gases wieder ab, vergrößert also das spezifische Gewicht; da anderseits die Form des Quellenweges die Voreilgeschwindigkeit beeinflußt, so spielen die Wegeverhältnisse bei gasführenden Quellen eine wichtige Rolle.

Auf alle Fälle aber wird die Druckzunahme mit der Tiefe in Gemischquellen immer geringer sein als bei Wasserquellen; derselbe Druck wird also erst in größerer Tiefe erreicht, bzw. der gleiche Druck im Erdinnern kann eine Gemischquelle höher treiben als die bloße Wassersäule, oder — bei gleicher Höhe — der Gemischquelle größere Ergiebigkeit verleihen.

Infolge seiner Elastizität vollführt das Gasvolumen im Gemisch beständig Schwingungsbewegungen, an welchen das Wasser teilnimmt; dabei wird — je nach dem Sinne der Schwingung — die progressive Geschwindigkeit abwechselnd vermehrt und verringert: daher die lebhafte Intermittenz, das Charakteristikum aller gasführenden Quellen."

Ein gutes Beispiel durch natürliche Kohlensäure emporgetragener Quellwasser bietet die Gegend von Nauheim. Hier verlaufen nach R. Lepsius im Usatale auf der Grenze des Rheinischen Schiefergebirges bedeutende Störungen, die den Taunus gegen sein Vorland abschneiden. Gerade bei Nauheim kreuzen sich zwei solcher Spaltensysteme, nämlich die im Oberen Karbon entstandenen älteren Verwerfungen des Niederrheinischen Schiefergebirges, die von WSW nach ONO verlaufen, und die jüngeren tertiären Spalten, die aus der Niederrheinischen Tiefebene durch die Wetterau nach ONO gerichtet sind. Gerade unterhalb der Stadt Nauheim ist eine gewaltige Masse von mitteldevonischem Stringozephalenkalke an Verwerfungen gegen den Quarzit des bereits zum Taunus gehörigen Johannisberges abgesunken. Der Betrag der Verwerfung beläuft sich auf etwa 200 m. Die Quarzite und devonischen Schiefer bilden das Liegende der unter 78° einfallenden Verwerfung und sind sehr schwer durchlässig. Auch der mitteldevonische Kalkstein enthält eine Reihe von Einlagerungen

[1] Zur Quellenphysik. Balneologie und Balneotherapie, Gustav Fischer, Jena 1914.

mergeliger Tonschiefer und Mergel, die ein Einfallen von 55–60° besitzen. In den unteren Schichten des Stringocephalenkalkes nun befinden sich salzhaltige Wässer, die vom Taunus her unter natürlichem Drucke stehen und auf der Grenzverwerfung emporsteigen. Sie würden hier als Quellen zutage treten können, wenn nicht eine etwa 20 m mächtige Decke tertiärer und diluvialer Schichten das ältere Gebirge verhüllte. Diese Spalte wird gleichzeitig von aufsteigender Kohlensäure benutzt. Die aus großer Tiefe emporsteigende Kohlensäure gerät in die etwa 200 m unter Tage fließenden Solen und reißt sie mit empor. Der Auftrieb ist vergleichbar den Erscheinungen beim Öffnen einer Selterwasserflasche, wobei auch durch die entweichenden Gase die Flüssigkeit über den ursprünglichen Spiegel emporgehoben wird. Die aufsteigenden Säuerlinge mischten sich in den durchlässigen Oberflächenschichten mit dem Grundwasser und kamen so als in ihrer Temperatur erheblich herabgesetzte und in ihrem Salzgehalt stark verdünnte Solen bis an die Oberfläche. Um beide Übelstände zu vermeiden, wurde schon zu Beginn des vorigen Jahrhunderts versucht, durch Bohrungen diese Wasser tiefer zu fassen, und es wurde so nacheinander eine Reihe von Sprudelquellen gewonnen, deren Temperatur und Salzgehalt um so höher steigen, in je größerer Tiefe sie angeschlagen werden. Die letzte dieser Bohrungen

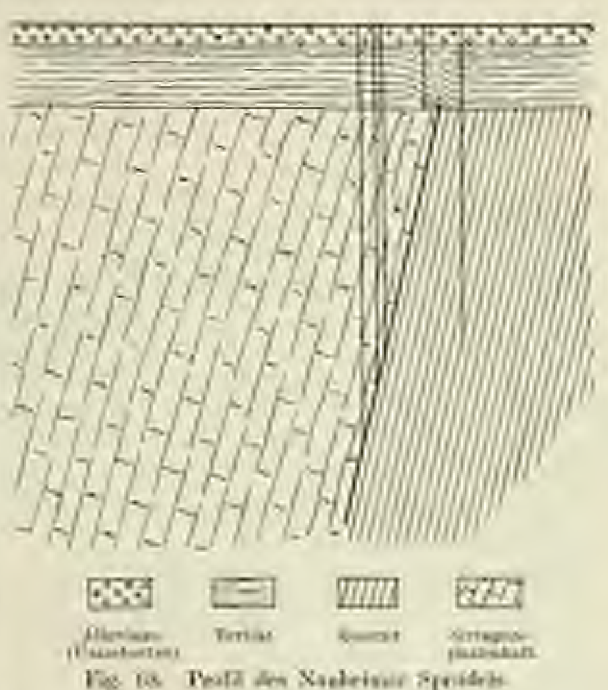


Fig. 68. Profil des Nauheimer Sprudels.

schuf den neuen Solesprudel, der, wie das Profil Fig. 68 zeigt, in einer Tiefe von 207 m erschlossen wurde. In derartigen Kohlensäuerlingen lastet bisweilen auf dem kohlensäurehaltigen Wasser eine nicht mit Kohlensäure gesättigte Wassersäule, die es verhindert, daß der Sprudel in Tätigkeit tritt. Es bleibt nämlich bei einem Drucke von drei Atmosphären die Kohlensäure im Wasser gebunden, wird also erst frei, nachdem das mit ihr beladene Wasser weniger als 30 m unter die Oberfläche des Spiegels gelangt ist. In solchen Fällen nützt, wie bei Nauheim, fortgesetztes Pumpen, weil dadurch die kohlensäurehaltigen Wasser entlastet und in ein höheres Niveau gezogen werden, bis die Sprudeltätigkeit der Quelle beginnt. Andere derartige erbohrte Kohlensäuerlinge haben wir in Deutschland in Homburg, an zahlreichen Stellen der Eifel, in Namedy am Rhein und in dem schönen Brunnensprudel von Kissingen.

2c. Kohlenwasserstoff. Das dritte Gas, welches Wasser aus der Tiefe emporzuheben und aufsteigende Quellen zu erzeugen vermag, ist der Kohlenwasserstoff. Ihm begegnen wir vorzugsweise in solchen Gebieten, in denen sich schwerer Kohlenwasserstoff in Gestalt von Naphtha und Petroleum in der Tiefe befindet. Infolgedessen

sind die Erscheinungen des Auftriebes durch Kohlenwasserstoff zumeist mit Ausbrüchen von Naphtha verbunden, und gleichzeitig werden, da es sich meist um lose, tonige Gesteine handelt, starke Auswaschungsprozesse eingeleitet, so daß das vom Kohlenwasserstoff emporgetriebene Wasser nicht als reines Quellwasser, sondern als mit größeren oder geringeren Mengen von tonigem Schlamm beladener Brei an die Oberfläche tritt. Auf diese Weise entstehen die als Schlammvulkane oder Makkaluben bezeichneten Erscheinungen, die uns bereits in Gebiete hinüberführen, die außerhalb des Rahmens dieses Werkes liegen. Künstlich erbohrte Kohlenwasserstoffgeiser sind in Kansas beobachtet worden, wo der Kane-Geiser, ein 600 m tiefes Bohrloch, periodische Eruptionen von durch Kohlenwasserstoff emporgetragenem Wasser besitzt, das sich 30—50 m über Tage erhebt.

4. Beziehungen der Mineralquellen und Thermen zum geologischen Alter der Gesteine.

Bekanntlich werden die am Aufbau der Erdrinde beteiligten Gesteine in zwei große Gruppen eingeteilt, nämlich in Eruptivgesteine, die durch Erstarrung aus dem glutflüssigen Zustande entstanden sind, und in Sedimentgesteine, die in der Hauptsache unter Wasserbedeckung in wohlgeschichteten Bänken zur Ablagerung gelangten. Diese viele Kilometer mächtige Reihe von Sedimentgesteinen ist nach den verschiedenen Tier- und Pflanzengesellschaften, die nacheinander die Erde bevölkert und ihre Spuren in den gleichzeitig mit ihnen entstandenen Schichten hinterlassen haben, in eine große Zahl von Formationen und Unterabteilungen solcher gegliedert worden, die in ihrer Gesamtheit eine vollständige Chronologie der Erde darstellen.

Im folgenden gebe ich zunächst einen Überblick über diese Einteilung der Gesteine der Erdrinde.

IV. Viertes Zeitalter: Die Neuzeit der Erde (känozoische Perioden und Formationen, Känozoikum, neolithische Gruppe, Spätgesteine).

Quartärformation:
Alluvium (Jungquartär),
Diluvium (Pleistozän, Altquartär).

Tertiärformation:
Pliozän, Miozän } Neogen,
Oligozän, Eozän, Paläozän } Paläogen.

III. Drittes Zeitalter: Das Mittelalter der Erde (mesozoische Formationen, Mesozoikum, mesolithische Gruppe, Mittelgesteine).

Die Kreideformation:
Senon, Turon, Cenoman } obere Kreide,
Gault, Neokom } untere Kreide.

Die Juraformation:
- Wealdenformation,
- Oberer, weißer Jura = Malm,
- Mittlerer, brauner Jura = Dogger,
- Unterer, weißer Jura = Lias.

Die Triasformation:
- Rhät,
- Keuper,
- Muschelkalk,
- Buntsandstein.

II. Zweites Zeitalter: Das Altertum der Erde (paläozoische Formationen, Paläozoikum, paläolithische Gruppe, Frühgesteine).

Die Dyas oder permische Formation:
- Zechstein,
- Rotliegendes.

Die Karbon- oder Steinkohlenformation:
- Produktive obere Steinkohlenformation,
- Kulm, subkarbonische Steinkohlenformation.

Die devonische Formation:
- Oberdevon,
- Mitteldevon,
- Unterdevon.

Die silurische Formation:
- Obersilur,
- Untersilur.

Die kambrische Formation (Primordialstufe):
- Oberkambrium,
- Mittelkambrium,
- Unterkambrium.

Die präkambrische Formation.

I. Erstes Zeitalter: Die Urzeit der Erde (archäische oder primäre Perioden und Formationen, auch als Archäicum, archäolithische Gruppe, Urgesteine, azoische Formation bezeichnet).

Dazu ist zu bemerken, daß von den ältesten bis zu den jüngsten Formationen die Sedimentgesteine Einschaltungen von gleichzeitig entstandenen Eruptivgesteinen enthalten, die teils als Lavaströme oder Quellkuppen die Oberfläche erreicht haben, teils als Intrusivmassen in größeren oder geringeren Tiefen unter der Oberfläche in den Schichtenverband sich eingezwängt haben und dort als sog. Tiefengesteine erstarrt sind.

Im großen und ganzen ist es für die Mineralquellen- und Thermenkunde völlig gleichgültig, welches Alter die vom Wasser eingenommenen und von ihm durchflossenen Schichten besitzen und welche Pflanzen und Tiere zur Zeit der Entstehung dieser Schichten gelebt haben. Es kommt vielmehr ausschließlich darauf an, wie sich die einzelnen Ablagerungen in chemischer und physikalischer Beziehung dem Wasser gegenüber verhalten, nämlich ob sie unlöslich oder mehr oder weniger löslich, sowie ob sie durchlässig oder mehr oder weniger undurchlässig sind. Aber diese anscheinende Bedeutungslosigkeit der geologischen Formationslehre für die Quellenkunde ist doch in Wirklichkeit nicht vorhanden. Auf der einen Seite setzt uns diese

Wissenschaft in den Stand, mit Hilfe von in dem einen Gebiete erkannten Gesetzen der Verteilung des Wassers, die für die Aufsuchung bestimmter Mineralwasser durch Tiefbohrungen günstigen oder ungünstigen Schichten in einem anderen Gebiete wiederzuerkennen, und hierbei können natürlich auch die fossilen Einschlüsse der Schichten eine wichtige Rolle spielen. Auf der anderen Seite aber sind bestimmte Formationen oder die Unterabteilungen bestimmter Formationen oftmals sehr einheitlich zusammengesetzt und ihre Gesteine besitzen ganz bestimmte Beziehungen zum Wasser, so zwar, daß die eine Formation im wesentlichen aus durchlässigen und wasserreichen, eine andere aus undurchlässigen und wasserarmen Gesteinen aufgebaut ist, oder daß die eine Formation reich ist an leichtlöslichen Mineralien, wie Steinsalz, die andere sehr arm daran oder ganz davon frei, oder daß in manchen Formationen bestimmte Kombinationen von Mineralien oder gar ganz bestimmte chemische Stoffe, wie z. B. Jod, vorkommen, die die Entstehung von Mineralwassern ganz bestimmter chemischer Zusammensetzung ermöglichen.

Ich gebe im folgenden zunächst eine Übersicht über die geologische Position der einzelnen zutage tretenden oder erbohrten Mineral- und Thermalwasser, wobei ich der im Deutschen Bäderbuche angewandten und auch in diesem Werke benutzten chemischen Einteilung der Mineralquellen folge. Daß ich mich auf die Mineralquellen des Deutschen Reiches beschränke, hat seinen Grund darin, daß über die Quellen anderer Länder ähnliche Zusammenstellungen noch nicht möglich sind. Es sei übrigens bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß durch die vereinigte Tätigkeit der sämtlichen geologischen Landesanstalten des Deutschen Reiches in absehbarer Zeit ein geologisches Deutsches Bäderbuch geschaffen werden wird.

1. Einfache kalte Quellen.

Abensberg	aus Oberjurassischem Kalkstein.
Adelholzen	auf der Grenze von Molasse und Nummulitenschichten. Verwerfungsquelle.
Bibra	aus der Buntsandsteinformation.
Chieming	aus Glazialdiluvium.
Freienwalde	aus der Miocänen Braunkohlenformation.
Kainzenbad	aus den Partnachschichten des alpinen Muschelkalkes.
Kellberg	aus Gneis.
Kirnhalden	auf der Grenze zwischen Gneis und Buntsandstein.
Krumbad	aus Tertiär und diluvialer Nagelfluh.
Lauchstädt	aus eisenschüssigem, kalkhaltigem Buntsandstein.
Mölln in Lauenburg	aus glazialem Diluvium.
Tölz	aus festem Nummulitenkalk.
Traunstein	im Diluvialschotter entspringend, aus lettig-sandigen Tertiärschichten.
Waitzweiler	unter diluvialem Sandstein und Grauwackenschutt aus unbekannten Gesteinsschichten.

2. Einfache warme Quellen.

Badenweiler	aus verkieseltem Muschelkalk an der Grenze des Keupers nahe dem Urgebirge.
Bodendorf	aus einem Quarzgange in den unterdevonischen Siegener Schichten.
Schlangenbad	in der Nähe einer Verwerfung zwischen unterdevonischem Taunusquarzit und Tonschiefer.
Warmbad bei Wolkenstein	aus mit Quarz durchsetztem Gneis.
Warmbrunn	aus Granit unter dem Alluvium des Hirschberger Tales.
Wiesenbad	aus einem Hornstein- und Quarzbrockengange eines kleinen Granitstockes im zweiglimmerigen Gneis.

Wildbad . . . . aus Verwerfungsspalten im Granit.
Wildbad Trarbach . . . . . . aus einem Quarzgange im devonischen derben Schiefer.

3. Einfache Säuerlinge.

Brückenau . . . . . aus Buntsandstein.
Charlottenbrunn . . . aus Klüften des Feldspatporphyrs und aus Kohlensandstein.
Ditzenbach . . . aus mittlerem Braunen Jura.

4. Erdige Säuerlinge.

Altreichenau . . . aus Grauwackensandstein und Konglomeraten des Kulm.
Bellthal . . . . . aus Tonschiefer und Quarzit der Unteren Koblenzschichten (Devon).
Birkirchen . . . . aus von Basaltgeröll überdeckten Schichten des Oberdevonschiefers.
Geismar bei Fritzlar . . aus Buntsandstein.
Göppingen . . . aus dem Angulatensandstein des Lias.
Großkarben . . . aus Letten und Sanden des älteren Tertiärs.
Imnau . . . . . aus den Zellendolomiten des Mittleren Muschelkalkes.
Malmedy . . . aus roten Konglomeraten des Oberrotliegenden.
Niedernau . . . aus Mittlerem Muschelkalke, z. T. an der Grenze gegen den Oberen.
Oberhausen . . . aus devonischen Schichten.
Prolbach . . . aus devonischen Schichten.
Rehburg . . . . . aus dem Mittleren Wealden.
Reinhardshausen . . aus einem der staffelförmigen Randbrüche des Kellerwaldhorstes im Wissenbacher Schiefer.
Römerbrunnen bei Echzell . aus Basalttuff.
Schwalheim . . . . . aus tonigen Sanden über basaltbedecktem Tertiär.
Selters bei Weilburg . aus Schalstein des Devon.
Teinach . . . . aus Geröll des Mittleren Buntsandsteins.
Tönnisstein . . . aus einer Schichtkluft des unterdevonischen Schiefers und der Grauwacke.
Überlingen . . . aus dem Personatensandstein des unteren Braunen Jura.
Wildungen . . . aus devonischem Tonschiefer.
Zollhaus . . . . aus devonischer Grauwacke.

5. Alkalische Quellen.

Apollinarisbrunnen . . . aus einem Quarzgange im Devon.
Arienheller Sprudel . . aus unterdevonischem Tonschiefer.
Bertrich . . . . aus unterdevonischen Quarziten und Tonschiefern.
Birresborn . . . aus den Koblenzschichten des Unterdevon.
Daun . . . . . aus den Koblenzschichten des Unterdevon.
Ems . . . . aus Spiriferensandstein des Devon.
Fachingen . . . aus Tonschiefern des Unterdevon.
Geilnau . . . . . aus Tonschiefern der Unteren Koblenzschichten.
Gerolstein . . . aus mitteldevonischem Dolomit.
Godesberg . . . aus den Siegener Schichten des Unterdevon.
Honnef . . . . aus den Siegener Schichten des Unterdevon.
Hönningen . . . aus devonischer Grauwacke.
Namedy . . . in devonischen Schichten erbohrt.
Neuenahr . . . aus einer Verwerfungszone in unterdevonischen Grauwacken und Tonschiefern.
Niederselters . . aus der Grenzzone zwischen Mittel- und Unterdevon.
Oberlahnstein . . aus einer sattelförmigen Heraushebung von Koblenzquarzit aus Grauwacken und Tonschiefern der Oberkoblenzstufe.
Offenbach a. M. . . aus grauem tonigen Sandstein des Rotliegenden erbohrt.
Rhens a. Rh. . . . aus oberen Koblenzschichten.

Reinerz	im Diluvium entspringend, aus tiefliegenden unterdevonischen Schichten stammend.
Salzbrunn	aus kulmischen Grauwacken, Sandsteinen und Konglomeraten.
Salzig	aus unterdevonischen Quarziten erbohrt.
Sulzbach	an der Grenze von Granit gegen Porphyr.
Sulzmatt	aus dem Vogesensandstein.

6. Kochsalzquellen.

Alstaden	aus Klüften im karbonischen Sandstein.
Arnstadt	stammt aus dem Zechstein.
Artern	entspringt im Buntsandstein, stammt aus dem Zechstein.
Assmannshausen	aus unterdevonischem Taunusquarzit.
Baden-Baden	aus Unter-Rotliegendem.
Bentlage	aus Klüften der Kreideformation.
Berg bei Stuttgart	in der unteren Lettenkohle und im Oberen Muschelkalk erbohrt.
Berlin	im unteroligocänen Grünsand erbohrt.
Bramstedt	aus diluvialem Sande erbohrt.
Cammin	aus losen Sanden des Mittleren Lias.
Cannstadt	aus der unteren Lettenkohle und dem Oberen Muschelkalk.
Carlshafen	aus Buntsandstein entspringend, dem Zechstein entstammend.
Crefelder Sprudel	aus karbonischem Sandstein erbohrt.
Dürkheim	Verwerfungsquellen, den unter dem Buntsandstein liegenden Schichten entstammend.
Dürrenberg	im Zechsteingips erbohrt.
Dürrheim	im Mittleren Muschelkalk erbohrt.
Elmen	im Buntsandstein entspringend, dem Zechstein entstammend.
Frankenhausen	aus Gips der Zechsteinformation.
Gandersheim	wie Elmen.
Gebelsheim	im Oligocän erbohrt.
Gelnhausen	im Oberen Zechstein erbohrt.
Goczalkowitz	in der salzführenden Abteilung des miocänen Tegels erbohrt.
Greifswald	im Diluvium entspringend, aus der Kreide aufsteigend.
Hall (Schwäbisch Hall)	aus Mittlerem Muschelkalk.
Bad Hamm	in der Kreideformation erbohrt.
Bad Harzburg	im Oberen Muschelkalk erbohrt.
Heilbrunn	aus aufgerichteten Schichten der oberen oligocänen Molasse.
Heringsdorf	in der Unteren Kreide erbohrt.
Hermsdorf in der Mark	im Mittleren Lias erbohrt.
Homburg vor der Höhe	aus vordevonischen Schiefern und Quarzgängen.
Jagstfeld	im Mittleren Muschelkalk erbohrt.
Inselbad bei Paderborn	aus der Oberen Kreide.
Kiedrich	im Sericitschiefer.
Kissingen	im Buntsandstein erbohrt, aus Zechstein stammend.
Königsdorf-Jastrzemb	wie Goczalkowitz.
Bad Kösen	wie Kissingen.
Kreuznach	im Quarzporphyr erbohrt.
Kronthal am Taunus	aus dem vordevonischen Taunusschiefer.
Liebenzell	aus Verwerfungsspalten im Granit.
Louisenhall	aus Mittlerem Muschelkalk.
Münster am Stein	aus Quarzporphyr.
Bad Nauheim	auf einer Verwerfung zwischen Stringocephalenkalk und älteren devonischen Schiefern.

Neuhaus (bei Neustadt a. d. Saale)	aus Spalten in der Grenzregion von Wellenkalk und Röt.
Niederbronn	auf einer Verwerfung aus Buntsandstein und Muschelkalk.
Niedernau	auf einer Verwerfung aus Oberem Buntsandstein und Muschelkalk.
Oeynhausen	im Muschelkalk resp. Keuper erbohrt.
Oldesloe	aus dem Salzwasserhorizont zwischen Oberem und unterem Geschiebemergel.
Orb	in einer salzführenden Mergelschicht des Oberen Zechsteins erbohrt.
Plaue in Thüringen	aus Buntsandstein.
Rappenau	aus einem Steinsalzlager im Muschelkalk.
Bad Reichenhall	aus dem „Haselgebirge", salzhaltigen Mergeln der Buntsandsteinformation.
Rilchingen	aus Mittlerem Muschelkalk.
Rosbacher Brunnen	wahrscheinlich aus älterem Devon.
Bad Rothenfelde	aus den oberen Schichten des turonen Plänerkalkes.
Rothenfels in Baden	aus rotem Schiefersandstein.
Säckingen	aus Gneis.
Salzderhelden	aus salzführendem Unteren Keuper erbohrt.
Salzdetfurth	aus Buntsandstein entspringend, aus Zechstein stammend.
Salzgitter	aus Zechstein erbohrt.
Bad Salzhausen	am Fuße von Basaltkuppen aus jungtertiären Sanden.
Salzschlirf	im Buntsandstein erbohrt.
Salzuflen	in Lias resp. Keuper resp. Muschelkalk erbohrt.
Salzungen	in der Zechsteinformation erbohrt.
Sassendorf	aus Mergeln der Kreideformation erbohrt.
Schmalkalden	auf einer Verwerfung aus Buntsandstein.
Schwartau im Fürstentum Lübeck	in der Kreide erbohrt.
Seeg in Bayern	aus Sandsteinschichten der älteren Molasse.
Segeberg	in der Zechsteinformation erbohrt.
Soden am Taunus	im Taunusschiefer erbohrt oder entspringend.
Soden bei Salmünster	aus Buntsandstein entspringend, aus Zechstein stammend.
Sodenthal	im Zechstein erbohrt.
Sooden a. d. Werra	im Zechstein erbohrt.
Suderode	aus dem Wieder-Schiefer.
Suhl	aus Granit entspringend, aber wahrscheinlich dem Zechstein entstammend.
Sulz am Neckar	im Mittleren Muschelkalke erbohrt.
Sulza	aus dem Zechstein stammend, in der Trias und im Zechstein erbohrt.
Sulzbad	aus Oberem Buntsandstein.
Sulzbrunn	aus der älteren oligozänen Molasse.
Sülze in Mecklenburg	in wechsellagernden Tonen und Sanden der Oberen Kreide erbohrt.
Werl	im Mergel der Oberen Kreide erbohrt.
Wiesbaden	auf einer Verwerfung zwischen Serizitgneis und tertiären Mergeln, Sanden und Tonen.
Wilhelmsglücksbrunn	aus einer Verwerfung zwischen Mittlerem Muschelkalk und Mittlerem Keuper.
Wimpfen	aus Mittlerem Muschelkalk erbohrt.
Wittekind	aus Porphyr entspringend, dem Zechstein entstammend.
Bad Zollern bei Minden	aus einer Kohlengrube im Wealden.

7. Bitterquellen.

Boll in Baden	aus den gipshaltigen Tonen und Mergeln des Mittleren Muschelkalkes.
Eyachsprudel	aus Oberem Muschelkalk.
Friedrichshall	aus Mittlerem Keuper.
Grenzach	aus Mittlerem Muschelkalke.

Hersfeld	aus dem Plattendolomit des Oberen Zechsteins.
Lippspringe	aus der Kreideformation.
Mergentheim	aus den unteren Schichten des Unteren Muschelkalkes.
Rappoltsweiler	aus verkieseltem Muschelkalk.
Windsheim	aus Unterem Keuper bzw. Muschelkalk.

8. Eisenquellen.

Alexanderbad	aus Phyllit.
Alexisbad	aus Grauwacke.
Alt-Heide	aus Alluvium entspringend, aus Oberer Kreide stammend.
Antogast	aus Gneis.
Augustusbad	aus Gneis.
Berggießhübel	aus einem Eisensteinlager.
Bocklet	aus Buntsandstein.
Doberan	aus diluvialem Kies.
Driburg	aus Buntsandstein.
Bad Elster	aus Glimmerschiefer.
Flinsberg	aus Gneis.
Freiersbach	aus Granit.
Goldberg	aus dem Diluvium.
Gottleuba	aus Phyllit.
Griesbach	aus Granitgängen im Gneis.
Hermsdorf a. d. Katzbach	aus Sandstein der Kreideformation.
Kohlgrub	aus eisenhaltigem Sandstein des Flysch.
König-Otto-Bad	aus phyllitischem Tonschiefer.
Kudowa	aus diluvialem Kies.
Lamscheider Stahlbrunnen	aus Tonschiefer der devonischen Koblenzschichten.
Langenau in Oberfranken	aus Tonschiefer.
Langenschwalbach	aus devonischem Hunsrückschiefer.
Lausigk	aus miocäner Braunkohle.
Liebenstein	aus einer Verwerfung zwischen Buntsandstein und Zechstein.
Linda	aus Moorlagern.
Lobenstein	aus einer Verwerfung zwischen Kulm und Kalkstein.
Marienborn	aus erdiger miocäner Braunkohle.
Muskau	aus der miocänen Braunkohlenformation.
Oppelsdorf	aus einem stark schwefelhaltigen miocänen Kohlenflöz.
Petersthal	aus Granitgängen im Gneis.
Polzin	aus diluvialem kalkreichen Kies mit mooriger Decke.
Pyrmont	aus Unterem Buntsandstein.
Reinerz	aus Spalten im Glimmerschiefer.
Reipertsweiler	aus Vogesensandstein (Buntsandstein).
Rippoldsau	aus Gneis.
Ronneburg	aus silurischem Kieselschiefer.
Steben	aus Klüften im devonischen Grünstein.
Tharandt	aus Porphyr.
Überlingen	aus Molassesandstein.
Vilbel	im rotliegenden Sandstein erbohrt.

9. Schwefelquellen.

Aachen	aus oberdevonischem Kalkstein.
Abbach	auf der Grenze zwischen Jura und Kreide.
Bentheim	aus Wealdentonschiefer.
Boll in Württemberg	aus Posidonienschiefer des Lias.
Eilsen	aus Schiefertonen des Wealden.
Faulenbach	aus einem Gipslager der Raibler Schichten.
Gögging	aus schwefelkieshaltigen Braunkohlen im Tertiär.
Höhenstadt	aus miocänen Braunkohlentonen.
Landeck	aus Gneis.

Langenbrücken	aus den Posidonienschiefern des Lias.
Langensalza	aus Mittlerem Keuper.
Bad Nenndorf	aus bituminösen Kalken des Serpulits.
Sebastiansweiler	aus Posidonienschiefer des Lias.
Sulz am Peißenberge	auf der Grenze zwischen Cyrenenmergeln und jüngerer Molasse.
Tennstedt	aus Mittlerem Keuper.
Tiefenbach	aus Unterer Kreide (Gault-Grünsandstein).
Weilbach	aus tertiärem Kalk.
Wipfeld	aus Spalten des mit Gipslagern durchsetzten Muschelkalkes.

Aus diesen Zusammenstellungen lassen sich ohne weiteres eine Anzahl der S. 81–82 angedeuteten Beziehungen der chemischen Zusammensetzung der Gesteine zu den in ihnen auftretenden Mineralquellen erkennen.

Bei den einfachen kalten Quellen fehlen solche Beziehungen völlig, wir sehen sie in Gesteinen der allerverschiedensten Altersstellung auftreten. Bei den einfachen warmen Quellen können wir aber deutlich eine Bevorzugung der alten kristallinen Gesteine wahrnehmen, denn 50% dieser Gruppe nehmen in solchen ihren Ursprung. Von den erdigen Säuerlingen entspringen 45% Gesteinen der Devonformation. Trotzdem darf man hier an keine chemischen Beziehungen denken, der Grund liegt vielmehr in der weiten räumlichen Verbreitung von Gesteinen der Devonformation in Gebieten des jungen Vulkanismus (Eifel, Westerwald, Rhön), wo juvenile Kohlensäure in großen Mengen sich findet. In noch viel höherem Maße gilt das von den alkalischen Quellen, von denen 78% in Gesteinen der Devonformation auftreten. Dagegen ist eine sehr deutliche Beziehung zu bestimmten Formationen bei den Kochsalzquellen vorhanden, von denen 25% im Zechstein, 12% im Mittleren Muschelkalk entspringen, also in zwei unserer salzreichen Formationen. Von den Bitterquellen entstammen 66% dem Muschelkalk, der mit seinem Reichtum an Gips und Dolomit die chemischen Grundlagen für diese Art von Quellen liefert. Von den Eisenquellen entstammt ein Drittel den kristallinischen Schiefern und dem Granit, 1/10 der Braunkohlenformation, der Rest allen möglichen Formationen, so daß sich hier kaum gesicherte Beziehungen nachweisen lassen. Sehr deutlich treten solche aber bei den Schwefelquellen in die Erscheinung, von denen 96% den Formationen entstammen, die so jung oder jünger sind wie der Muschelkalk; nur 2 von diesen Quellen entspringen in alten Gesteinen.

5. Veränderlichkeit der Quellen.

Die Veränderlichkeit von Quellen kann sich erstrecken auf ihre chemische Zusammensetzung, ihre Temperatur und ihre Ergiebigkeit. Viele Mineralquellen sind in ihrem Gehalte an gelösten Stoffen und in ihrer Temperatur erstaunlich unveränderlich. So fand Fresenius im Jahre 1849 im Wiesbadener Kochbrunnen, dessen Temperatur zwischen 68 und 69° liegt und dessen Wassermenge in der Minute 380 l beträgt, in 1000 Gewichtsteilen Wasser 8,262 Gewichtsteile fester Stoffe. 36 Jahre später fand derselbe Chemiker in demselben Wasser 8,241 Gewichtsteile. Diese beiden Zahlen weichen nur um 0,26% voneinander ab und die Gleichmäßigkeit in der Zusammensetzung dieser Quelle ist um so verwunderlicher, als sie in diesen 36 Jahren 50 640 000 kg feste Bestandteile, darunter 49 Millionen Kilogramm Kochsalz zutage förderte. Fresenius ist der Ansicht, daß die Gehaltsschwankungen eines Mineralwassers um so geringer sind, je höher die Temperatur einer Quelle ist. Man kann vielleicht hinzufügen: und je gleichmäßiger die Ergiebigkeit ist. Gleichbleibende

Temperatur und Ergiebigkeit weisen mit Sicherheit darauf hin, daß eine Quelle nicht durch den Wechsel der Jahreszeiten und die an der Erdoberfläche vor sich gehenden klimatischen, meteorologischen und geologischen Veränderungen berührt wird. Ist aber letzteres der Fall, so sind Änderungen in der Wärme, dem Gehalte und der Menge des Wassers unvermeidlich. Der Einfluß der Jahreszeiten veranlaßt Schwankungen in der Wärme, die Abhängigkeit einer Quelle vom Steigen und Fallen des Grundwasserspiegels beeinflußt die Ergiebigkeit und bewirkt durch den Anschluß neuer Wasserfäden mit anderem Gehalte an Gelöstem auch Änderungen in der chemischen Zusammensetzung. Im allgemeinen aber sind die Schwankungen im Gelösten nicht beträchtlich und bleiben weit hinter den beobachteten Schwankungen des Ertrages zurück. Letztere stehen in direkter Beziehung zu den Niederschlägen, und die niedrigsten Erträge können bis zu $^1/_{200}$ der Höchsterträge sinken. Je schneller nach einem starken Niederschlage die Wassermenge einer Quelle steigt, um so mehr wird im allgemeinen auch ihr Ertrag sich steigern.

Beobachtungen über den Einfluß von Erderschütterungen auf die Veränderlichkeit von Quellen und Grundwasser hat R. Hoernes[1]) zusammengestellt. Ich gebe aus seinen Ausführungen einige Beispiele wieder. Die als Vorboten vulkanischer Ausbrüche auftretenden Erdbeben haben vielfach Änderungen in der Temperatur, der Beschaffenheit und Ergiebigkeit der Quellen des betreffenden Gebietes zur Folge. So wurden auf Ischia infolge der Erschütterungen des Jahres 1880 Trinkwasserquellen wärmer und trübe und die Temperatur der Mineralquellen stieg, obgleich ihre Ergiebigkeit abnahm. Durch das Beben von 1883 wurde eine Quelle östlich von Forio, die vorher eine Fülle des besten Trinkwassers aufwies, für die Dauer von 8—10 Tagen in ihrer Ergiebigkeit vermindert und unter Entwicklung eines ausgesprochenen Schwefelwasserstoffgeruches getrübt. Diese Änderung trat 10 Tage vor dem starken Erdbeben vom 28. Juli ein. 10 Tage später verlor die Quelle ihre schlechten Eigenschaften und lieferte, wie früher, ein vorzügliches Trinkwasser. Aber 7—8 Tage später verschlechterte sich ihr Zustand abermals. Auch die Temperatur und Dampfentwicklung der heißen Quellen von Casamicciola nahm während dieses verheerenden Erdbebens erheblich zu. Anderseits haben im Gebiete der Phlegraeischen Felder bei Pozzuoli und Gaëta heiße wie kalte Quellen ihren Ort und ihre Ergiebigkeit trotz zahlreicher Erdbeben und vulkanischer Ereignisse (Entstehung des Monte Nuovo, Senkung und Wiederhebung des Serapistempels) durch Jahrtausende hindurch bewahrt. Dahin gehört beispielsweise die unter dem Serapistempel zutage tretende Quelle Cantarello, die schon zur Römerzeit benutzt wurde, bei Ausbruch des Monte Nuovo 1538 verschüttet und im Jahre 1738 bei Ausgrabungen an ihrer alten Stelle wieder angetroffen wurden. Bei Gaëta fließt heute noch eine kalte Quelle aus einer Fassung von griechischer Arbeit hervor.

Die bedeutend stärkeren und in ihrer Wirkung viel weiter reichenden sogenannten tektonischen Erdbeben haben vielfach Einfluß auf das Grundwasser und die Quellen ausgeübt, und zwar nicht nur in der näheren Umgebung des Erdbebenherdes, sondern auch in großer Entfernung von diesem. Was zunächst die Wirkung auf das Grundwasser betrifft, so hat man bei zahlreichen starken Erdbeben beobachtet, daß in den mit Grundwasser gesättigten Niederungen Spalten entstehen, aus denen Schlamm und Wasser, oft unter gleichzeitiger Senkung des ganzen Gebietes, ausgeworfen werden. So geschah es an der unteren Donau bei dem wallachischen Erdbeben vom 11. Januar 1838, bei welchem das Alluvial-Land von der Dimbovitza

[1]) Zeitschr. f. Balneol. III. 2, S. 65—75.

bis über den Serethfluß hinaus von zahlreichen Spalten durchschnitten wurde, aus welchen das Wasser an vielen Stellen klafterhoch emporsprudelte. Die gleiche Erscheinung zeigte sich an den Ufern des Mississippi in der Nähe der Stadt Neu-Madrid bei dem Beben vom 26. Januar 1812. Nach dem Berichte des Augenzeugen Bringier wurden allerorts Wassermassen mit lauten Detonationen in die Höhe getrieben, sie brachten eine ungeheure Menge verkohlten Holzes mit sich, das meist in Staub verwandelt war, der 10—15 Fuß hoch emporgeschleudert wurde. Dabei sank die Oberfläche und eine schwarze Flüssigkeit erhob sich bis zum Unterleib des Pferdes. Übereinstimmende Vorgänge wurden am 12. Januar 1862 in der von einem heftigen Erdbeben betroffenen südlichen Umgebung des Baikalsees, zumal im Delta des in diesen See mündenden Flusses Selenga beobachtet. Die Steppe östlich vom Selenga, auf welcher sich eine Burjäten-Niederlassung befand, senkte sich auf eine Länge von etwa 21 km und eine Breite von 9,5—15 km; Wässer brachen allenthalben hervor, wurden auch aus den Brunnen hervorgestoßen, endlich trat das Wasser des Baikalsees in die große Senkung und füllte sie ganz mit Wasser an. Springquellen entstanden an vielen Orten, so zwischen dem Dorfe Dubinin und der Steppe Sagansk. In der Ortschaft Kudara wurden die Holzdeckel der Brunnen wie Stöpsel aus Flaschen in die Höhe geschleudert und es erhoben sich Quellen von lauem Wasser stellenweise bis zur Höhe von drei Saschenen (d. i. 6,4 m).

Nicht minder bedeutungsvoll sind die Einwirkungen von Erdbeben auf Quellen. Besonders solche Quellen, die in tieferen Teilen des Erdbebenherdes und aus festem Gestein entstehen, vor allen Dingen also die Thermen und Mineralquellen, werden in ihren Ergebnissen bald gesteigert, bald vermindert, in den Graden ihrer Temperatur bald erhöht, bald erniedrigt. Auch Störungen durch zeitweiliges Ausbleiben sowie Verlegung des Austrittsortes und die Entstehung ganz neuer Quellen sind durch zahlreiche Beispiele beglaubigt, von denen ich eine Anzahl nach Hoernes anführe.

Die Verringerung der Temperatur und der Ergiebigkeit mancher Thermen bei tektonischen Beben mag darin liegen, daß dem juvenilen Wasser durch die Erschütterungen zeitweilig oder für immer neue Wege geöffnet werden. Das dürfte z. B. bei der Beeinflussung der Thermen von Stubicko durch das Agramer Beben vom 9. November 1880 der Fall gewesen sein. F. Wähner berichtet darüber: Die Hauptquelle hat gewöhnlich eine Temperatur von 53,4° C. Zwei Stunden nach der Erschütterung vom 9. November wurde das Bad benutzt und es fiel sogleich ein Mangel an Dämpfen auf, die Temperatur aber war auf 34,2° gesunken. Diese kühlere Temperatur hielt durch fünf Tage an, am sechsten war sie schon etwas höher. Aber die Dampfentwicklung soll an dem Tage meines Besuches (24. November) noch nicht in der früheren Stärke wiederhergestellt gewesen sein. Die Temperatur der zweiten kühleren Quelle war von 30° auf 22,5° C gesunken. In Krapina Töplitz bewirkte das Beben vom 9. November nicht die geringste Veränderung in der Temperatur, weder sogleich noch später. Das Wasser wurde jedoch getrübt und die Ergiebigkeit der Quellen für kurze Zeit erhöht, zu Mittag waren jedoch beide Erscheinungen vorüber und die Quellen flossen wieder vollkommen rein und in der früheren Menge.

Eine starke Beeinflussung der Temperatur warmer Quellen wird dem heftigen Erdbeben zugeschrieben, welches am 22. April 1783 in Komorn und Budapest großen Schaden anrichtete. L. H. Jeitteles berichtet darüber in seinem Versuch einer Geschichte der Erdbeben der Sudetenländer (Zeitschr. d. Deutsch. Geolog. Ges. 1860) nach den Wiener Ephemeriden: In Ofen sollen die neuen Bäder „in civitate Rascianorum" von dieser Zeit an viel wärmer und wasserreicher geworden sein. In Vihnye (Eisenbad) bei Schemnitz wurden die Quellen nach dem Erdbeben be-

deutend wärmer, als sie früher waren, „ut ad omnes balneatores testantur“. Eben derselbe Autor berichtet nach Anton de Szirmay: Notitia topographica-politica inclyti Com. Zempleniensis, Budae 1803, daß ein Erdbeben im Jahre 1713 in der Hegyallya (dem Tokaier Weingebirge) Veranlassung zur Entstehung der Schwefelquellen von Bekes im Zempliner Komitat gegeben hat.

Über ein in mannigfacher Beziehung interessantes Beispiel der Bildung einer neuen Quelle auf der auch als Erdbebenlinie bemerkenswerten Thermallinie von Wien berichtet Eduard Sueß in seiner Monographie der Erdbeben Niederösterreichs in den Denkschriften der Wiener Akademie 1875 nach Keiblinger: Am 23. April 1626, nachmittags ungefähr zwischen 3 und 4 Uhr, entsprang in einer Vertiefung auf einem Krautacker bei Leobersdorf eine Quelle. Die Besitzer vernahmen während ihrer Arbeit einige Tage vorher ein lautes Getöse unter der Erde. Am Tage des Ursprunges vermehrte sich dasselbe, die Erde bebte, es erhob sich ein Sturmwind, während dessen eine klafterhohe, armdicke Wassersäule auf dem erwähnten Acker hervorbrach, die sich aber sogleich senkte und ein rundes Becken formte. Diese Quelle, welche ganz auf der Linie der Thermen steht, ist heute noch mitten in den Feldern, von einer Kapelle überdeckt, sichtbar und heißt beim Volke der „heilsame Brunnen“.

Ein Gebiet, in welchem Thermen- und Erdbebenlinien auf das innigste verknüpft sind, stellt Mazedonien dar. Alle Geographen und Geologen, welche sich mit den physikalischen Verhältnissen dieses seit alten Zeiten durch Erdbeben heimgesuchten Landes beschäftigen, zumal aber J. Cvijic und K. Oestreich, weisen auf das überaus häufige Auftreten warmer Quellen an den großen Bruchlinien hin, welche das Land durchziehen.

Bei dem Beben von Saloniki vom 5. Juli 1902 wurden sowohl kalte als warme Quellen vielfach beeinflußt, ganz abgesehen von dem, wie oben besprochen, fast bei jedem Erdbeben veranlaßten Austreten des Grundwassers aus den Alluvionen, welches diesmal bei Guvesne und Arakli im pleistoseisten Gebiet eintrat. Die Thermen von Banjsko bei Strumica und Negorce bei Gjegelj erfuhren Erhöhung der Temperatur und der Wassermenge.

Überaus zahlreich sind die Fälle, in welchen Quellen von dem Erdbeben des 4. April 1904 beeinflußt wurden. Fast von allen mazedonischen Thermen wird angegeben, daß bei dem Beben ihr Wasserreichtum zugenommen habe, zumeist wird auch behauptet, daß dieser gesteigerte Wasserzufluß andauere, nur in einigen Fällen wurde angegeben, daß er nach ein paar Tagen wieder zur gewöhnlichen Leistung der Quelle herabgesunken sei. An einigen Orten entstanden auch neue Thermalausflüsse, so zu Simitli nördlich vom Kresna-Defilé. Hier trat schon vor dem Erdbeben Thermalwasser an mehreren Stellen hervor, sowohl am nordöstlichen, wie am südwestlichen Ende des Ortes, der hart an den Ufern der Struma, aber auf einer 6—8 m hohen Terrasse steht. Die warmen Quellen traten am Abfall dieser Terrasse zutage, am südwestlichen Ende des Ortes befand sich auch ein Warmbad, das durch das Erdbeben zur Ruine wurde. In beiden Regionen entstanden bei dem Beben neue Austritte von Thermalwasser, in geringerem Ausmaß an der Nordostseite, in ausgedehnterem aber und von heißerem Wasser an der Südwestseite. Hier bildeten sich in ziemlicher Entfernung von den schon früher vorhandenen Thermalaustritten, etwa 500 Schritt von der Struma, in den Tabakfeldern jenseits der Straße neue, reichlich fließende Quellen. Hoernes maß am 24. April an einigen der neuen Austrittsstellen die Temperatur und fand bis 58° C. Eine der reichsten dieser Quellen von etwas niedrigerer Temperatur (51° C) bildete einen förmlichen Bach von Thermalwasser, das infolge der kühlen

feuchten Luft in seinem gewundenen Laufe durch das Ackerland durch reichliche Dampfentwicklung bezeichnet wurde.

Alle bisher besprochenen Beeinflussungen der Quellen durch Erdbeben sind leicht verständlich, da sie sich im Erschütterungsgebiet selbst vollzogen haben und wahrscheinlich durch unmittelbare Veränderungen der Quelläufe herbeigeführt sind. Wesentlich anders liegt die Sache bei Fernwirkung; besonders das große Erdbeben von Lissabon vom 1. November 1755 ist in dieser Beziehung bemerkenswert. Zwar hat Knett nachgewiesen, daß das behauptete Ausbleiben des großen Sprudels in Karlsbad während des Lissaboner Erdbebens vollständig unbeglaubigt und unwahr sei, dagegen hat Laube den Nachweis erbracht, daß am Tage desselben Erdbebens die Hauptquelle zu Teplitz, nachdem sie vorher sich zu trüben begonnen hatte, eine kurze Zeit, einige Minuten, ganz ausblieb, dann aber, mit Ocker beladen und mit erhöhter Wassermenge, hervorbrach. Die physikalische Erklärung dieser auffallenden Erscheinung hat Franz E. Sueß in seiner 1900 in den Verhandlungen der Wiener geologischen Reichsanstalt veröffentlichten Erörterung des Problems gegeben. Er verweist auf die bekannte physikalische Erscheinung, daß eine Erschütterung einer übersättigten Gaslösung das Ausscheiden der Gase und das Blasenbilden außerordentlich befördert, wie sich an jeder Selterwasserflasche erproben läßt. In noch höherem Maße als bei der Bewegung der ganzen Flüssigkeitssäule tritt Gasausscheidung ein, wenn die Flüssigkeit in molekulare Schwingungen, ähnlich den Schallschwingungen, versetzt wird. Das haben die Versuche von Gernez gezeigt. Übersättigte Gaslösungen wurden in ein Glasrohr gegossen und dieses durch Reiben an der unteren Fläche in tönende Schwingungen versetzt, es erfolgte sogleich eine lebhafte Blasenbildung. Ja bei bestimmten Gaslösungen war die Entwicklung von Gasblasen, sobald das Glasrohr zu tönen begann, so heftig, daß dadurch die gesamte Flüssigkeit aus dem Rohre herausgeschleudert wurde. Das Spaltensystem der Teplitzer Thermen kann man, wie Franz E. Sueß bemerkt, als ein ungemein langes mit stark gesättigter Gaslösung erfülltes Rohr betrachten. Den tönenden Schwingungen des Glasrohres vergleichbare elastische Schwingungen der Gesteinsmassen können durch ein entferntes Erdbeben hervorgerufen werden, wodurch eine spontane Entladung von Gasmassen und damit ein plötzliches Aufquellen der Flüssigkeit veranlaßt werden kann. Mit Recht verweist Franz E. Sueß zugunsten dieser Erklärung auf die Dauer der Bewegung, welche ein entferntes Erdbeben hervorruft. Die Tatsache, daß mit der Entfernung auch die Dauer der Erschütterung zunimmt, ist an allen empfindlichen Seismometern festzustellen, ein starkes Erdbeben in Japan vermag z. B. die Seismometer in Straßburg oder Laibach während mehrerer Stunden in Bewegung zu erhalten.

Die zuerst eingetretene Wallung der obersten Wasserschichten mag die Ockerabsätze mit sich gerissen und die erste Trübung der Quelle hervorgerufen haben, der eine kurz andauernde Stockung im Quellausfluß folgte. Die Blasen, die in größerer Tiefe der Wassersäule zur Ausscheidung gelangt waren, benötigten einige Zeit zum Emporsteigen und zur Überwindung der Hindernisse, bis sie die Hauptwallung hervorrufen konnten.

6. Herkunft der in den Mineralwässern enthaltenen Salze und Gase.

Chemisch reines Wasser kommt in der Natur nicht vor, sondern alles natürliche Wasser enthält größere oder kleinere Mengen organischer und anorganischer fester und gasförmiger Stoffe in Lösung. Überschreitet ihre Menge ein bestimmtes

Maß, oder treten gewisse chemische Stoffe stärker hervor, so wird das gewöhnliche Grundwasser zum Mineralwasser. Im letzteren sind weit mehr chemische Grundstoffe bisher nachgewiesen als im ersteren; es wäre aber falsch, daraus auf eine grundsätzliche Verschiedenheit beider Arten von Wasser zu schließen; vielmehr muß man annehmen, daß auch im gewöhnlichen Grundwasser eine große Zahl von chemischen Elementen in Lösung vorhanden ist, aber in so geringer Menge, daß ihr Nachweis nicht mehr möglich ist.

Wenn wir von den seltenen Elementen absehen, so kommen als Bestandteile der Mineralquellen im wesentlichen folgende in Betracht:

a) Gelöste feste Bestandteile: Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Phosphate und Karbonate von Natrium, Lithium, Calcium, Magnesium, Barium, Strontium, Eisen und Mangan, ferner Borsäure und Kieselsäure. Außerdem sind in geringeren Mengen noch folgende Stoffe bisher im Quellwasser nachgewiesen: Caesium, Rubidium, Aluminium, Mangan, Zink, Kupfer, Blei, Zinn, Gold, Silber, Antimon, Uran, Nickel, Kobalt und Quecksilber.

b) Gasförmige Bestandteile: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff.

c) Von Säuren und Salzbildnern: schweflige Säure, Salpetersäure, Titansäure, Fluor und Selen, sowie von organischen Stoffen Quellsäure und Quellsatzsäure, Ammoniak, Ameisensäure u. a.

a) Feste gelöste Bestandteile.

1. Chloride, vor allen Dingen solche der Alkalimetalle und des Ammoniums, sowie freie Salzsäure finden sich zwar auch als vulkanische Sublimationsprodukte und Aushauchungen und spielen zweifellos unter den im Magma gelösten Salzen und Gasen eine wichtige Rolle, können demnach auch in vulkanischen Quellen auftreten. Der weitaus größte Teil der in den Mineralquellen enthaltenen Chlorverbindungen entstammt aber unzweifelhaft den in verschiedenen Sedimentformationen in außerordentlicher Menge sich findenden Lagern von Steinsalz und den in ihrer Begleitung auftretenden sogenannten Abraum-, Edel- oder Mutterlaugensalzen. In ganz Nord- und Mitteldeutschland ist die älteste Salz liefernde Schichtengruppe diejenige des Mittleren und Oberen Zechsteins. Von Franken bis Schleswig-Holstein und von den Rheinlanden bis nahe an die Weichsel (Hohensalza) ist die unterirdische Verbreitung der Steinsalzlager der Zechsteinformation an außerordentlich zahlreichen Stellen durch Bohrungen nachgewiesen worden. Mit Steinsalz zusammen finden sich vielerorts mächtige Ablagerungen von außerordentlich mannigfach zusammengesetzten Salzen (Abraumsalze), unter denen Chloride und Sulfate des Kaliums, Calciums und Magnesiums in mannigfaltiger chemischer Gruppierung sich finden. Untergeordnet finden sich darin ferner Borate und Bromide, letztere zum Teil in so großen Massen, daß sie gewonnen werden können.

Eine dritte Gruppe bildet in dieser Gesellschaft von Salzen das Kalziumsulfat, teils als Gips, noch häufiger als Anhydrit ausgebildet. In unseren Meeren findet weder Gips- noch Steinsalzbildung statt, geschweige denn Ausscheidung der außerordentlich löslichen Mutterlaugensalze. Wir müssen vielmehr annehmen, daß das deutsche Zechsteinmeer ein ausgedehntes Becken darstellte, welches mit dem offenen Ozean nur an wenigen Stellen über flache Barren hinweg in Verbindung stand, ähnlich wie das über 4000 m tiefe Mittelmeer mit dem über 6000 m tiefen Atlantischen Ozean nur durch die 250 m tiefe Enge von Gibraltar in Verbindung steht. Dieses Zechsteinmeer lag wahrscheinlich in einem heißen Wüstengebiete, wobei durch Verdunstung

enorme Wassermengen und besaß keine oder geringe Zuflüsse von süßem Wasser. Infolgedessen mußte für das verdunstende Wasser über die Barre hinweg Salzwasser als Ersatz zufließen, so daß eine zunehmende Konzentration der Salzlösung eintrat. Sobald für die einzelnen in dieser Lauge gelösten Salze der Sättigungspunkt erreicht war, begann ihre Ausscheidung, bis schließlich, nachdem alles Kalziumsulfat und alles Natriumchlorid sich niedergeschlagen hatte, der Absatz der leichter löslichen Salze, des Polyhalits, Kieserits, Carnallits, Tachhydrits usw. erfolgen mußte, wobei die chemische Konstitution der einzelnen sich abscheidenden Salze einerseits von der Zusammensetzung der Lösung, anderseits von der Temperatur des Wassers abhängig war. Nur so läßt sich die Entstehung dieser merkwürdigen, nahezu auf Deutschland beschränkten „Kalisalzlagerstätte“ (nach dem technisch nützlichsten Stoffe benannt) erklären.

Es wird heute allgemein angenommen, daß die weit überwiegende Mehrzahl der im Verbreitungsgebiete des Zechsteins auftretenden Solquellen aus diesen gewaltigen Salzschätzen herrührt, daß die leicht löslichen Salze da, wo keine schützende Decke den Zutritt der Grundwasser verhindert, von diesen aufgenommen werden, und daß die so in Sole umgewandelten Wasser auf natürlichen oder künstlichen Wegen an die Oberfläche emporsteigen. So dürfen wir mit einem gewissen Rechte auch die zahlreichen in der Tertiär- und Kreideformation Norddeutschlands auftretenden und die an den Gestaden der Ostsee erbohrten Solen auf die gemeinsame Quelle des im Untergrunde sich findenden Zechsteinsalzes zurückführen; ja es können sogar aus dem Zechstein stammende Solen außerhalb des Verbreitungsgebietes dieser Formation auf- und zutage treten. So erklärt sich beispielsweise das Auftreten der Sole in den Melaphyren von Kreuznach, in dem Porphyr von Sennewitz bei Halle a. S., im Karbon Westfalens, in den silurischen Quarziten von Gommern bei Magdeburg, in den devonischen Gesteinen des Taunus, im Stringocephalenkalk von Nauheim, also in lauter Gesteinen, die ein höheres geologisches Alter besitzen, als der Zechstein selbst. Anderseits gestatten die Spalten den Salzlösungen den Übertritt in jüngere Gesteine, z. B. in die Kreideschichten von Oeynhausen und in der Münsterschen Bucht, in den Buntsandstein bei Kissingen, in den Wealden und die Kreide im Gebiete der Ostseeküste, in das Unteroligozän der Berliner Gegend und in das Diluvium und selbst Alluvium (Kolberg) vieler Punkte des norddeutschen Flachlandes.

Vielfach werden zur Trockenhaltung von Bergbauen Solen an die Oberfläche gepumpt, die in die offenen Gewässer abfließen und von diesen ausgehend das benachbarte Grundwasser versalzen können (Elbe, Saale, Bernburg).

Der außerordentliche Reichtum der Abraumsalze des Zechsteins an mannigfach zusammengesetzten Salzen vermag auch zu einem Teile das neben dem immer überwiegenden Chlornatrium auftretende Chlorkalium, Chlormagnesium, Chlorcalcium und den Gehalt an Bromverbindungen zu erklären.

Eine weitere, Salzlager führende Schichtengruppe ist diejenige des Oberen Buntsandsteins, der beispielsweise bei Schönebeck mit seinem Salze eine *Sole* speist. In Thüringen, in noch höherem Maße aber in Süddeutschland, liefert sodann der Mittlere Muschelkalk in den in ihm enthaltenen Salzstöcken das Material zur Umwandlung der in ihm zirkulierenden Gewässer in Solen. Auch der Mittlere oder Gipskeuper Mittel- und Süddeutschlands führt vereinzelt Salzlager. Die Salzlager der Tertiärformation, die in Österreich, Ungarn, Italien und Spanien große Bedeutung besitzen, kommen für Deutschland kaum in Betracht, da nur in dem aus Galizien nach Oberschlesien hineinreichenden Miozän bisher solche bekannt geworden sind.

Dagegen haben wir nicht nötig, den ungemein verbreiteten, nur sehr selten völlig fehlenden geringen Chlor- bzw. Kochsalzgehalt unserer Quellen auf Auslaugung natürlicher Salzlagerstätten zurückzuführen. Er wird vielmehr zu einem Teile den in vielen Gesteinen, wenn auch nur in geringer Menge, vorhandenen Chlorverbindungen entstammen, zu einem anderen Teile aber auf den ungeheuren Verbrauch des Menschen an Kochsalz zurückzuführen sein. Da man auf den Kopf der Bevölkerung mindestens 5 kg Kochsalz im Jahre rechnen kann, und da alles im menschlichen Haushalte verbrauchte Salz schließlich in die Erde gerät, so gelangen allein im Deutschen Reiche jährlich 300 000 t Chlornatrium in den Boden. Diese Salzmenge genügt aber, um eine über die gesamte Oberfläche des Deutschen Reiches verbreitete Wasserschicht von 10 cm Höhe mit einem Chlornatriumgehalte von 5 mg im Liter zu versehen.

2. Sulfate. Für die Herkunft der Sulfate in den Mineralwässern darf man in allererster Reihe die zahlreichen Gipsvorkommnisse in Anspruch nehmen. Teils in ausgedehnten derben Lagern, teils in Schnüren, Knollen und Adern oder einzelnen ausgeschiedenen Kristallen findet sich der Gips in einer ganzen Anzahl unserer Sedimentärformationen. Schon das deutsche Tertiär führt, wenn auch keine zusammenhängenden, ausgedehnten Gipslager, so doch in zahlreichen seiner Gesteine einzelne Gipskristalle, so z. B. in gewissen Tonen der miozänen Braunkohlenformation und in dem mitteloligozänen Septarienton. Bedeutend größer wird der Gipsreichtum in den mesozoischen Schichten; hier sind es vor allen Dingen der Mittlere Keuper, der geradezu als Gipskeuper bezeichnet wird, der Mittlere Muschelkalk, der Obere Buntsandstein (das Röt) und wiederum die Zechsteinformation, die zum Teil außerordentlich ausgedehnte und mächtige Gipsmassen enthalten. Wenn der Gips auch nicht die leichte Löslichkeit der Chloride besitzt, so gehört er doch immer noch zu den verhältnismäßig leicht löslichen Gesteinen, und welche ungeheuren Massen davon im Laufe der Jahrtausende durch den Kreislauf des Wassers der Auflösung anheimgefallen sind, das zeigen am besten die zahlreichen Erscheinungen, welche auf das Schwinden großer Gipsmassen im Erdinnern zurückzuführen sind, nämlich das Auftreten sogenannter Residualbildungen, der bei der Auflösung der Gipsstöcke übrigbleibenden unlöslichen Bestandteile einerseits, und die Erscheinung der sogenannten Erdfälle und Gipsschlotten, die auf den Zusammenbruch der über ausgelaugten Gips- (und Salz-) Stöcken lagernden Gebirgsmassen zurückzuführen sind, anderseits.

Da vielfach in denselben Formationen, in welchen Gipslager auftreten, auch dolomitische, also an Magnesiumkarbonat reiche Gesteine sich finden, so gelangen gleichzeitig Magnesiumverbindungen in Lösung und können so die durch gleichzeitige Anwesenheit von Magnesium und Schwefelsäure gekennzeichneten Bitterwässer erzeugen.

In den Gipslagern haben wir aber nicht die einzige Ursache des Schwefelsäuregehaltes unserer Quellen zu erblicken. Hier kommt als zweiter wichtiger Faktor die leichte Zersetzlichkeit gewisser Sulfide, vor allem des Doppeltschwefeleisens, in Betracht, welches als Schwefelkies und Markasit in vielen, namentlich tonigen Gesteinen eine große Verbreitung in Form von Einzelkristallen, Knollen oder selbst Lagern besitzt. Diese Verbindungen sind bei Zutritt von Wasser und Sauerstoff in hohem Maße zersetzbar und liefern einerseits Eisenvitriol, anderseits freie Schwefelsäure. Letztere vermag alsdann weiter auf die vom Wasser berührten Gesteine einzuwirken und neue Stoffe in Lösung überzuführen. Die in manchen Quellen (Sour Spring in Canada) und vor allen Dingen in vielen Moorschlämmen (Schmiedeberg, Provinz Sachsen) auftretende nicht gebundene Schwefelsäure dürfte im wesentlichen auf derartige Zersetzungsprozesse zurückzuführen sein.

Die im gewöhnlichen Grundwasser, wenn auch meist nur in geringen Mengen, auftretende Schwefelsäure dürfte größtenteils auf der Verwitterung der außerordentlich weit verbreiteten Schwefelkiese beruhen. Dagegen ist der vielfach recht auffällige Gehalt an Schwefelsäure im Grundwasser in der Nähe von großen Städten mit starker Industrie vielfach auf letztere zurückzuführen. Teils unmittelbar an der Erzeugungs- oder Verbrauchsstätte, teils auf dem Umwege über die Rieselfelder gelangen die Sulfate in den Boden und aus diesem in das Grundwasser hinein. Die Schwefelsäure wird damit vielfach zu einem Indikator unerwünschter Beimengungen und Zuflüsse zum Grundwasser.

3. Sulfide. Die in vielen, namentlich schwefelwasserstoffhaltigen Mineralquellen auftretenden Schwefelverbindungen (Sulfide) der Alkalien haben denselben Ursprung wie die Schwefelsäure; sie entstammen zum größten Teile dem Gips, aus dem sie durch Einwirkung organischer Substanzen unter Verlust von Sauerstoff entstanden sind; sie sind ihrerseits sehr leicht wieder zersetzlich.

4. Karbonate. Eine außerordentlich wichtige und weitverbreitete Gruppe der in den Mineralquellen auftretenden Salze bilden die Karbonate der Alkalien, der alkalischen Erden und des Eisens.

Am leichtesten zu verstehen ist der außerordentliche Reichtum an Kalziumkarbonat, das nicht nur in zahlreichen Mineralquellen sich findet, sondern auch in den gewöhnlichen Trinkwässern eine weite Verbreitung besitzt, zu ihrem Wohlgeschmacke erheblich beiträgt und wesentlich die Eigenschaft des Wassers bedingt, die wir als „Härte" bezeichnen. Es leitet sich in einfacher und ungezwungener Weise ab aus den in zahlreichen Sedimentformationen in ungeheuren Massen sich findenden Kalksteinen. Das Kalziumkarbonat ist zwar in chemisch reinem Wasser sehr schwer löslich, leichter aber in einem Wasser, welches Kohlensäure enthält. Die von der Erdoberfläche in die Tiefe eindringenden Gewässer führen ausnahmslos eine, wenn auch geringe Menge von Kohlensäure mit sich. Diese entstammt entweder der Atmosphäre, aus welcher das als Regen oder Schnee niederfallende Wasser sie aufnimmt, oder sie rührt aus der Zersetzung organischer Substanzen in den obersten Schichten der Erde her. Das in den Boden eindringende Wasser nimmt beim Hindurchgehen durch die mit organischer Substanz mehr oder weniger versehenen obersten Erdschichten diese Kohlensäure in sich auf und vermag nun, mit ihr beladen, den Kalkstein anzugreifen und eine der mitgebrachten Kohlensäure entsprechende Menge von Kalziumkarbonat als Kalziumbydrokarbonat in Lösung überzuführen. Die meisten Kalksteine sind nicht rein, sondern enthalten neben dem Kalziumkarbonat auch mehr oder weniger große Mengen von Magnesiumkarbonat, das in gleicher Weise in Lösung übergeführt wird. Besonders solche Formationen, in denen, wie im Keuper, Mittleren Muschelkalk und Zechstein, Dolomite auftreten, liefern gewöhnlich auch Magnesiumhaltige Wässer. Der Kalkgehalt der im norddeutschen Diluvium entspringenden Quellen entstammt den massenhaften Beimengungen von silurischem und Kreidekalk, die in allen unverwitterten Glazialbildungen anzutreffen sind. Ihr Gehalt an Kalk ist sehr schwankend: während er in den weit verbreiteten Geschiebemergeln 8—12% beträgt, steigt er in Mergelsanden und Tonmergeln, sowie im Löß bis 20%, und sinkt in mittelkörnigen Sanden auf 1—2%. Arm ist das Diluvium an Magnesiumkarbonat, und aus diesem Grunde sind auch die im Diluvium auftretenden Grundwässer meist sehr arm an diesem Salze.

5. Eisen. Außerordentlich mannigfachen Ursprungs ist der Eisengehalt des Grundwassers und der Mineralquellen. Unter den gesteinsbildenden Mineralien sind eine große Reihe von Silikaten reich an Eisenoxydul- und Eisenoxydverbindungen

(Augit, Hornblende, Granat, Glimmer); ferner finden sich in zahlreichen Gesteinen, besonders solchen eruptiver Herkunft, in feiner Beimengung Partikelchen von Eisenerzen (Schwefelkies, Magneteisen, Titaneisen), und drittens finden sich Eisenverbindungen, zumeist in der Form von Limonit und Brauneisenstein, in feinster Verteilung in den weitaus meisten kalkigen und tonigen Sedimentgesteinen. Die meisten eisenhaltigen Mineralien sind der Verwitterung in hohem Maße ausgesetzt. Das Eisen spaltet sich aus den Verbindungen ab und geht neue Verbindungen mit der im Wasser gelösten Kohlensäure oder Schwefelsäure ein, und so finden wir in außerordentlich zahlreichen Quellen einen mehr oder weniger großen Eisengehalt. Selbst in den jüngsten Schichten unserer Erdrinde, in den diluvialen und alluvialen Bildungen, finden derartige Ausscheidungen von Eisensalzen in umfangreichem Maße statt. In zahlreichen gewöhnlichen Grundwassern sind sie enthalten, kommen mit ihnen an die Oberfläche und werden in der Umgebung der Quellen und in den vom abfließenden Wasser benetzten Bachrinnen, zum Teil unter Mitwirkung von Algen (Chlamydothrix, Crenothrix, Leptothrix), in Gestalt eines flockigen, rötlichgelben Niederschlages wieder ausgeschieden.

Deshalb bedürfen auch alle aus eisenhaltigen Gesteinen stammenden Trinkwässer einer Enteisenung, deshalb macht es so große Schwierigkeiten, das in den Mineralwässern gebundene Eisen nach der Flaschenfüllung vor dem Ausfallen zu bewahren, deshalb auch sieht man im Austrittsgebiete vieler Mineralquellen die durch ihre Färbung kräftig in die Augen fallenden Eisenabscheidungen (Wiesbadener Kochbrunnen).

6. Mangan. Mit dem Eisen außerordentlich nahe verwandt ist das Mangan, und in den eisenhaltigen Mineralien finden sich fast immer kleinere oder größere Mengen von Mangan mit dem Eisen vergesellschaftet, die gleichfalls in Lösung übergeführt und außerhalb der Quelle zusammen mit dem Eisen wieder abgeschieden werden. Eisen und Mangan sind zwei Stoffe, die wegen ihrer stark gefärbten und färbenden Verbindungen im Trink- und Gebrauchswasser sehr wenig beliebt sind und besondere Maßnahmen zur Enteisenung und Entmanganung erforderlich machen, während sie, besonders ersteres, einen wichtigen und wertvollen Bestandteil zahlreicher Mineralquellen bilden. Die Hauptquelle beider sind manganhaltige Brauneisenerzkörner, die im Boden meist in konkretionärer Form enthalten sind und sich nicht verändern, solange sie sich unter Wasser befinden. Besonders in den diluvialen und alluvialen Auskleidungen unserer Flußtäler sind aus solchen Körpern durch Reduktion mittels organischer Substanzen hervorgegangene Sulfide weit verbreitet. Andere Metallsalze, wie solche von Blei, Kupfer und Zink, sind besonders in solchen Mineralwässern, wenn auch nur in minimalen Spuren, vorhanden, die auf mit Erzen gefüllten Spalten aufsetzen.

7. Lithium, Strontium, Baryum, Phosphate, Borsäure, Arsen. Die übrigen, meist nur in Mineralquellen sich noch findenden Beimengungen spielen ihrer Menge nach eine untergeordnete Rolle, während sie andererseits in bezug auf die medizinische Wirkung oftmals von großer Bedeutung sind. Dahin gehören die Phosphate, die Salze von Lithium und Baryum, die Arsenverbindungen und die Borsäure. Die letztere wird in den Mineralwässern als frei angesehen, sobald, was fast immer der Fall ist, merkliche Mengen freien Kohlendioxyds vorhanden sind. Die sorgsame Untersuchung der Gesteine hat gelehrt, daß in vielen von ihnen von allen diesen Elementen und sogar von noch viel selteneren, wie dem Cäsium und Rubidium, sich sehr häufig zum Teil sogar zahlenmäßig ausdrückbare Mengen finden. So besitzt Baryum und Strontium, wenn auch in minimaler Menge, eine große Verbreitung.

ersteres in gewissen Teilen des deutschen Buntsandsteins, letzteres in Schichten der Kreideformation und des Muschelkalks. Auch Rubidium und Cäsium sind spektroskopisch in vielen Gesteinen nachgewiesen, in denen man früher von ihrem Vorkommen keine Ahnung hatte. Die natürliche Phosphorsäure ist im wesentlichen an das als Apatit bezeichnete Mineral geknüpft, das hauptsächlich aus Kalziumphosphat besteht, und an die in vielen marinen Gesteinen als knollenförmige Konkretionen sich findenden Phosphorite. Da diese Verbindungen dem mit Kohlensäure beladenen Wasser gegenüber sich angreifbar erweisen, so darf es uns nicht wundernehmen, wenn die in den Gesteinen zirkulierenden Wässer auch von diesen seltenen Mineralbestandteilen geringe Mengen auflösen und mit sich an die Oberfläche bringen. Das Arsen kommt in der Natur zumeist an Metalle gebunden vor (Arsenkies, Fahlerz), die nicht nur in Erzgängen auftreten, sondern vielfach auch als Übergemengteile, d. h. als unwesentliche Bestandteile, in geringen Mengen in eruptiven und metamorphen kristallinischen Gesteinen sich finden.

Daß die in manchen Quellen als wichtiger Heilfaktor angesehenen Verbindungen des Broms in den Mutterlaugensalzen des Zechsteins enthalten sind und aus ihnen in die zirkulierenden Gewässer übergehen können, ist bereits oben angeführt worden. Ein Jodgehalt ist stellenweise im Kieselschiefer nachgewiesen und aus ihm in Quellen übergegangen (Ronneburg). Ebenso sind die dem süddeutschen liasischen Posidonienschiefer entstammenden Quellen mehrfach durch einen Jodgehalt ausgezeichnet, der offenbar ebenso wie der der Kieselschiefer mit dem Faulschlamm-(Sapropel-)gehalte dieser Gesteine in Zusammenhang steht.

8. Kieselsäure. Heißes alkalihaltiges Wasser vermag zahlreiche Silikate unter Bildung löslicher Kieselsäure zu zersetzen. Bei der Abkühlung des Wassers scheidet sich diese ab, und es entstehen so bereits im Quellschachte, besonders aber um die Mündung der Quelle herum mächtige Ablagerungen von Kieselsinter, dessen phantastisch geformte Terrassen, Kaskaden, Quellbecken und kraterartige Gebilde in den an vulkanischen Quellen reichen Geisergebieten Islands und Nordamerikas die Bewunderung der Besucher erregen.

b) Gasförmige Bestandteile.

Von den in den Quellen enthaltenen flüchtigen Bestandteilen, der Kohlensäure, dem Schwefelwasserstoff, den Kohlenwasserstoffen, dem Wasserstoff und dem Stickstoff, darf man bezüglich des Stickstoffes wohl annehmen, daß er der atmosphärischen Luft entstammt und aus ihr vom Wasser absorbiert ist. Auch die freie Kohlensäure, die in vielen Mineralquellen in geringfügigen Mengen sich findet, ist, wie wir schon oben gesehen haben, auf den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft und auf die in den obersten Bodenschichten durch Zersetzung organischer Substanzen sich bildende Kohlensäure zurückzuführen. Dagegen entstammen die Kohlensäuremassen, welche in unseren Säuerlingen einen der wichtigsten Bestandteile bilden, sehr wahrscheinlich ganz ausschließlich dem Erdinnern und sind demnach als vulkanisch (juvenil) zu bezeichnen. Wenn die Periode des aktiven Vulkanismus in einem Gebiete vorüber ist, so stellen sich als Nachwirkungen noch durch viele Jahrtausende hindurch Ausströmungen von Gasen ein, unter denen die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff eine außerordentlich bedeutsame Rolle spielen. Wohin wir auf Erden unseren Blick richten, sehen wir in den Gebieten, in denen die gewaltigen Basalteruptionen der Tertiärzeit erfolgten, noch heute allenthalben Kohlensäure, zum Teil in gasförmiger Gestalt (Brohltal) oder mit Wasser gemischt und zum Teil von ihm absorbiert (ebenda und an zahlreichen anderen Punkten der Eifel, des Westerwaldes und Vogelsberges)

zutage treten, und das Gleiche ist der Fall mit dem Schwefelwasserstoff. Diese mit den Namen „Solfataren" (Schwefelwasserstoffexhalationen) und „Mofetten" (Kohlensäureausströmungen) bezeichneten Erscheinungen sehen wir überall an den gegenwärtigen oder erst in jüngster Vergangenheit erloschenen Vulkanismus geknüpft. So lang nach menschlichen Begriffen auch die Dauer dieser Nachwirkung ist, so sind diese Gasexhalationen doch nur vorübergehende Erscheinungen in der Geschichte unserer Erde, und wie von den vulkanischen Ereignissen der paläozoischen und der mesozoischen Zeit heute nirgends mehr sich derartige Nachwirkungen bemerklich machen, ebenso müssen wir auch annehmen, daß die heute noch vorhandenen Ausströmungen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff mehr und mehr zurückgehen und verschwinden werden, um in anderen Gebieten neu aufzutreten. Wohl hat man Versuche gemacht, das Ausströmen der vielfach ganz ungeheuren Mengen von Kohlensäure durch chemische Prozesse in den oberhalb der vulkanischen Herde gelegenen, erstarrten Erdschichten zu erklären. Durch Einwirkung von aus zersetzten Schwefelkiesen stammender Schwefelsäure auf Kalkstein soll sie erzeugt werden, oder durch Vorgänge, welche an der oberen Grenze des vulkanischen Erdinnern in der Art sich abspielen, daß Kalksteine durch die große Hitze einen natürlichen Zersetzungsprozeß erfahren, durch welchen Kohlensäure in Freiheit gesetzt wird; aber alle diese Erklärungsversuche erscheinen bei genauerer Betrachtung als wenig wahrscheinlich, und wir werden am besten tun, diese gewaltigen Gasmengen als direkte Ausscheidungen aus dem im Entgasungsprozesse begriffenen vulkanischen Magma aufzufassen.

Eine eigenartige Rolle unter den Bestandteilen vieler Mineralquellen spielt das Radium; da dem Radium bzw. Emanationsgehalte der Quellwässer und dem physikalisch-chemischen Verhältnis beider ein besonderes Kapitel gewidmet ist, so beschränke ich mich hier auf einige Bemerkungen mineralogisch-geologischen Inhalts. Die bisher bekannten Hauptvorkommen des Radiums sind an die Uranerze geknüpft, unter denen das Uran-Pecherz ($U\,Pb_{2}$, $U_2\,O_8$) mit einem Gehalt von 80—85% Uranoxyd die wichtigste Rolle spielt. Dazu kommen die Kalk-Uranglimmer oder Autunite und der Kupfer-Uranglimmer (Chalkolit) mit etwas über 60% Uranoxyd. Ähnliche Strahlen wie das Radium senden zwei als Mesothorium und Radiothorium bezeichnete Substanzen aus, die aus Thorhaltigen Mineralien (Monazit, Thorit und Orangit) hergestellt werden und eine steigende Bedeutung besitzen. Die Radiumlagerstätten finden sich in der Natur in relativ großen Anhäufungen als magmatische Ausscheidungen auf Pegmatitgängen in Ostafrika und dem südlichen Norwegen, sodann auf Zinnerzgängen in Cornwall und Süd-Devon in England und schließlich auf gewissen Kobalt-, Nickel- und Edelmetallgängen, unter denen die von St. Joachimsthal, Johann-Georgenstadt und Schneeberg i. S. die wichtigsten sind. Ein sehr eigenartiges Vorkommen von Radium stellen die sogenannten Kolmlagerstätten Schwedens dar; es sind linsenförmige Lager einer Kohle, die in den kambrischen Alaunschiefern von Nerike und Wester-Götland auftritt. In der Asche dieses Kolm (22,28%) finden sich zwischen 1 und 3% Uranoxyd-Oxydul. Da die Uranerzlagerstätten wesentlich an granitische Gesteine geknüpft sind, so treten die an Radium bzw. Emanationen reichsten Quellen in granitischen Gebieten auf oder in solchen Gesteinen, die mehr oder weniger aus zerstörten oder umgelagerten Graniten hervorgegangen sind, so daß z. B. Kalksteine fast immer inaktiv sind und auch den sie durchfließenden Gewässern keine Aktivität verleihen können. Es hat sich nun herausgestellt, daß die Aktivität durchaus nicht an das Vorkommen von Uranmineralien allein geknüpft ist, denn man hat sie in vielen Gesteinen gefunden, in denen auch die mikroskopische Untersuchung keine Spur von Uranverbindungen nachweisen konnte. Dagegen erweist

sich eine Reihe von gerade in Graniten häufigen Mineralien, wie Zirkon, Orthit, Apatit und Titanit, als besonders radioaktiv und darum sind auch beispielsweise die Kontakthöfe an der Grenze der Eruptivgesteine, die an solchen Mineralien besonders reich sind, auch sehr häufig Träger von oft sehr aktiven Quellen.

Die Radioaktivität kann ferner angereichert werden in den Ablagerungen selbst schwach radioaktiver Quellen und besonders der Baryt scheint zur Absorption der Radioaktivität sehr geeignet zu sein.

Der Radiumgehalt der Quellen stammt nicht, wie man ursprünglich wohl annahm, aus großer Tiefe der Erde, ist also nicht juvenilen Ursprungs, sondern die Quellen nehmen ihn häufig in den obersten Erdschichten in besonders hohem Umfang auf. Je stärker verwittert ein an radioaktiven Mineralien reiches Gestein ist, je größere Berührungsflächen sich dem durchströmenden Wasser bieten, um so höher wird im allgemeinen die Aktivität der Quellen.

Von der Temperatur des Quellwassers ist die Radioaktivität unabhängig; es sind sogar in den meisten Fällen die kälteren Quellen wesentlich reicher als die wärmeren. So hat z. B. unter den Karlsbader Quellen der Sprudel mit 72,5° C. nur 0,4, dagegen die nur 8,4° C. warme Eisenquelle 38,4—47,5 Mache-Einheiten und in Gastein hat die wärmste Quelle nur $^1/_4$ der Reaktion der kältesten Quelle. — Dasselbe gilt auch für Teplitz, Baden-Baden und Wiesbaden. Anderseits besitzen die mit sehr hoher Aktivität ausgestatteten Erzgebirgsquellen bei St. Joachimsthal, Brambach und Berkegrün sehr niedrige Temperatur.

7. Temperatur der Mineralquellen und Thermen.

Alle unterirdischen Gewässer und dementsprechend auch die Mineralwässer und -Quellen werden nach ihren Wärmeverhältnissen in zwei große Gruppen unterschieden, je nachdem ihre Temperatur höher ist als die mittlere Jahrestemperatur des betreffenden Ortes oder hinter ihr zurückbleibt. Mit der mittleren Jahrestemperatur stimmt in den meisten Gegenden die Bodentemperatur in einer Tiefe von 20 bis 30 m unter der Erdoberfläche annähernd überein. Infolgedessen ist der Begriff einer warmen Quelle oder eines warmen Grundwassers, der ein solches bezeichnen soll, dessen Temperatur über das Jahresmittel hinausgeht, abhängig von der mittleren Jahreswärme des betreffenden Gebietes, und zwar in so großem Umfange, daß in Polargebieten mit einer mittleren Wärme von 0° C ein Wasser als „warm" oder als Therme zu bezeichnen ist, welches eine gleichmäßige Wärme von 1° C. besitzt. In Äquatorialgebieten dagegen können Quellen und Wasser von 20° C. unter Umständen sogar von 25° C. noch nicht als warm bezeichnet werden, sobald die mittlere Jahrestemperatur des Ortes ihres Auftretens diesen Betrag noch übersteigt.

Abweichend von dieser geologischen Definition der warmen und kalten Quellen ist die balneologische. In der Bäderkunde und Heilquellenkunde hat man sich daran gewöhnt, nur solche Quellen als warm zu bezeichnen, welche dem Gefühle diesen Eindruck erwecken. Um diesen zu allgemeinen Begriff der balneologischen Thermen genauer zu fassen, werden im Deutschen Bäderbuch[1]) alle Quellen, deren Temperatur 20° C. übersteigt, als warme Quellen bezeichnet. Da in dem genannten Buche nur Deutschlands Mineralquellen berücksichtigt sind, so sind die Abweichungen dieser Bestimmung von dem geologischen Begriffe der warmen Quellen bei weitem nicht so

[1]) Deutsches Bäderbuch, bearbeitet unter Mitwirkung des Kaiserl. Gesundheitsamtes. Leipzig, J. J. Weber, 1907.

erheblich, wie sie sein würden, wenn auch Polar- und Äquatorialgebiete besprochen wären. Bei dem Charakter dieses Werkes müssen wir die balneologisch gebräuchliche Einteilung der warmen und kalten Gewässer annehmen und ihr vor der geologischen den Vorzug geben.

Wenn man Gelegenheit hat, die Temperatur einer Quelle oder eines Grundwassers dauernd zu beobachten, so kann man feststellen, daß ihre Wärme entweder eine gleichmäßige ist oder daß sie schwankt; ersteres Wasser hat Gümbel als homotherm, letzteres als heterotherm bezeichnet. Gleichmäßige Wärme beweist — wenn sie annähernd gleich der mittleren Jahrestemperatur ist —, daß das Wasser sich längere Zeit in einer mäßigen Tiefe unter der Erdoberfläche bewegt hat, in welcher es den Einflüssen der sommerlichen Wärme und der Kälte des Winters nicht mehr ausgesetzt gewesen ist. Quellen, deren Wärme gleichmäßig ist und unter der mittleren Jahrestemperatur liegt, sind nur möglich, wenn das Wasser stark und dauernd abgekühlte Gebiete passiert hat, wenn es beispielsweise mit Gletschereis oder mit Eisansammlungen in unterirdischen Hohlräumen oder mit den von beiden durchkälteten Gesteinen in Berührung gekommen ist. Gleichmäßige Wärme einer Quelle, deren Betrag über das Jahresmittel hinausgeht, zeigt uns an, daß das Wasser Schichten berührt hat, die unterhalb der sogenannten indifferenten Zone liegen (d. i. unter der Zone gleichmäßiger, dem Jahresmittel entsprechender Bodentemperatur).

Regelmäßige Schwankungen der Temperatur zeigen an, daß sich das Wasser in der Nähe des Beobachtungsortes so nahe unter der Erdoberfläche befunden hat, daß es unter der Einwirkung der Sonnenbestrahlung eine Erwärmung und unter dem Einfluß der Winterkälte eine Abkühlung erfahren hat. Je größer die Schwankungen sind, die während eines Jahres zur Beobachtung gelangen, desto näher muß das beobachtete Wasser der Oberfläche liegen oder vor ganz kurzer Zeit gelegen haben. Fällt die höchste Temperatur des Wassers mit der wärmsten Jahreszeit, die niedrigste mit der kältesten Periode zusammen, so darf man schließen, daß die Beobachtungsstelle sehr nahe an dem Punkte liegt, an welchem die jahreszeitlichen Wärmeschwankungen das Grundwasser am unmittelbarsten beeinflussen, d. h. dem Punkte, an welchem es der Erdoberfläche am meisten genähert ist. Verschieben sich aber die Zeiten, d. h. wird die größte Wärme des Grundwassers erst eine gewisse Zeit nach der größten Erwärmung an der Erdoberfläche beobachtet, die niedrigste Temperatur entsprechend lange nach der kältesten Periode des betreffenden Winters, so ist eine um so größere Entfernung des Beobachtungspunktes von dem Gebiete größter Annäherung des Wassers an die Erdoberfläche anzunehmen, und zwar um so mehr, je größer der Zeitunterschied wird.

Alle besprochenen Erscheinungen der Wärmeverteilung im Grund- und Quellwasser lassen sich mit Leichtigkeit aus dem thermischen Verhalten der Erdrinde erklären. Die obere Bodenschicht ist allenthalben bis zu einer Tiefe von 5—10 m dem Einfluß der Jahreszeiten unterworfen, sie wird im Sommer erwärmt und im Winter abgekühlt, aber diese Einflüsse hören bei der genannten, spätestens aber bei 20—25 m Tiefe auf und es beginnt die sogenannte indifferente Zone, die nicht genau, aber doch annähernd die Temperatur des Jahresmittels des betreffenden Ortes besitzt. Geht man noch tiefer, so beginnt überall eine Zunahme der Temperatur. Mit Hilfe von zahlreichen Beobachtungen in tiefen Bohrlöchern und Bergwerken ist es möglich gewesen, die Schichtenstärke zu bestimmen, innerhalb der die Temperatur im Durchschnitt um 1° anwächst. Diese Schichtenmächtigkeit wird als die geothermische Tiefenstufe des betreffenden Ortes bezeichnet. Sie ist im Mittel zu etwa über 30 m anzunehmen, obwohl sich örtlich bedeutende Abweichungen gezeigt

machen, die auf bestimmte Einwirkungen zurückzuführen sind, so daß die geothermische Tiefenstufe an manchen Orten auf 10—12, ja in Ossegg in Böhmen sogar auf 5,2 m herabgeht, um an anderen Stellen auf 50—60, auf der Halbinsel Keweenaw in Michigan sogar auf 68 m anzusteigen. Im folgenden sind ihre Werte für einige neue Bohrungen nach E. Kayser, Allg. Geologie S. 56, zusammengestellt:

	Größe der geothermischen Tiefenstufe	Größte erreichte Tiefe
Schladebach	35,7	1748 m
Sennewitz bei Halle	36,5	1084 m
Lieth bei Altona . . .	35,9	1259 m
Sudenburg bei Magdeburg .	32,2	606 m
Sperenberg	33,7	1273 m
Paruschowitz (Oberschlesien)	34,1	2003 m
Czuchow (Oberschlesien)	31,8	2239,7 m

Die Vermutung, daß die geothermische Tiefenstufe einen mit der Tiefe ununterbrochen und gleichmäßig zunehmenden Wert besäße, ist noch nicht erwiesen, wird im Gegenteil durch die Ergebnisse der Wärmemessungen in dem tiefsten Bohrloche der Welt bei Czuchow anscheinend widerlegt. Diese Zunahme der Temperatur nach der Tiefe bedingt es, daß die Gesteinsschichten in 1 km Tiefe bereits eine Temperatur von nahezu 40° und in 3 km Tiefe die Wärme des siedenden Wassers besitzen, so daß Gewässer, welche mit Gesteinen dieser Tiefe in Berührung kommen, notwendig bis über den Siedepunkt erhitzt werden müssen.

Die Wärme der von uns als warme Quellen oder Thermen bezeichneten Bodengewässer kann drei verschiedene Ursachen haben:

a) Die erste Ursache kann eine durch chemische Umsetzungsvorgänge erzeugte, den Gesteinen mitgeteilte und von ihnen auf das Wasser übertragene Temperaturerhöhung sein. Es ist bekannt, daß viele chemische Vorgänge, namentlich Oxydations- und Hydratbildungsprozesse, mit dem Freiwerden erheblicher Wärmemengen verbunden sind. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß diese Vorgänge in den oberen Teilen der Erdrinde in solchem Umfange statthaben, daß sie einen nennenswerten Beitrag zur Temperaturerhöhung des unterirdisch zirkulierenden Wassers zu liefern vermöchten. Zu diesen wärmeerzeugenden Vorgängen gehören auch die im Gebiete der Braun- und Steinkohlenformation gelegentlich auftretenden unterirdischen Flözbrände, durch die naturgemäß eine starke lokale Temperaturerhöhung herbeigeführt wird, die selbstverständlich auch die in der Nähe solcher brennenden Gebirgsteile zirkulierenden Wässer beeinflußt.

b) Eine außerordentlich viel wichtigere Ursache erhöhter Quellentemperatur haben wir in denjenigen Wärmemengen zu erblicken, welche uns, je tiefer wir uns in das Erdinnere hineinbewegen, in um so höherem Maße als eine der Erdkruste innewohnende Eigenschaft begegnen. Beim Abteufen von Schächten, beim Bergbaubetriebe, beim Durchbohren großer Gebirgsstöcke, wie der Alpen, mittels Tunnels und bei der Niederbringung von tiefen Bohrlöchern hat man die Beobachtung gemacht, daß die Temperatur von der Erdoberfläche nach dem Innern zu eine nicht überall gleiche, aber im allgemeinen gleichmäßige Zunahme erfährt. Kommen nun auf einem der verschiedenen Wege, die wir in den nächsten Abschnitten kennen lernen werden, die Grundwässer von der Oberfläche her auf durchlässigen geneigten Schichten oder Klüften in große Tiefen, so nehmen sie die Temperatur des daselbst befindlichen Gesteins, bzw. der entsprechenden geothermischen Tiefenstufe an, und wenn sie auf einem möglichst raschen Wege wieder die Oberfläche erreichen können, so ist der Wärmeverlust während dieses Aufstieges in den meisten Fällen kein vollständiger,

so daß das betreffende Wasser mit einer die Temperatur gewöhnlicher Quellen mehr oder weniger überschreitenden Wärme an die Oberfläche gelangt.

Dieses einfach beim Durchstreichen geothermisch erwärmter Gesteinsschichten sich erhitzende Grundwasser wird demnach um so höhere Temperaturen annehmen,

1. je mehr es sich von der Erdoberfläche entfernt,
2. je kleiner die geothermische Tiefenstufe des Gebietes ist,
3. je rascher die aufsteigende Bewegung bis zur Oberfläche sich vollzieht,
4. ein je schlechterer Wärmeleiter das bei dieser Aufwärtsbewegung passierte Gestein ist.

c) Die wichtigste Ursache aber für die Temperatur der warmen Mineralquellen liegt in großer Tiefe des Erdinnern und ist zurückzuführen auf die noch im Glutflusse befindlichen vulkanischen Massen daselbst.

Wir haben bei der Besprechung der Herkunft des Wassers gesehen, daß eine gewisse Menge desselben dauernd aus den vulkanischen Tiefen der Erde zur Oberfläche emporsteigt. Dieses Emporsteigen aber kann in den tieferen Schichten sich nur in Dampfform vollziehen. In höheren Schichten werden die Wasserdämpfe kondensiert und gelangen, getragen und gestoßen von dem fortgesetzt nachdrängenden Ersatz aus der Tiefe, schließlich mit Temperaturen an die Oberfläche, die unter Umständen (wenn auch bei uns in Deutschland heute nicht mehr vorkommend) den Siedepunkt erreichen oder ihm doch sehr nahe liegen. Die Abkühlung, welche diese vulkanischen Wässer auf ihrem Wege erfahren, und die Temperatur, mit welcher sie an die Oberfläche treten, sind von einer ganzen Reihe von Umständen abhängig:

1. von der Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser aus der Tiefe sich emporbewegt, also mit anderen Worten von der Menge und Stoßkraft der treibenden und vorwärts drängenden Wasserdämpfe;

2. von der Gestalt der Wege, die es passiert (Quellröhren mit kreisförmigem Querschnitte erhalten die Temperatur des Wassers besser auf der Höhe als enge Spalten mit lang ausgedehnten abkühlend wirkenden Wänden);

3. davon, ob das heiße Wasser unvermischt an die Oberfläche gelangt, oder ob es auf seinem Wege weniger warmes oder gar kaltes Grundwasser antrifft und durch Vermischung mit ihm an Wärme einbüßt. Der erstere Fall dürfte kaum irgendwo sich nachweisen lassen und ist auch an und für sich in hohem Maße unwahrscheinlich. Alle Wege, auf denen diese sogenannten juvenilen Wasser in die oberen Teile der Erdrinde gelangen können, sind mit gewöhnlichem vadosen Wasser erfüllt und Vermischungen beider müssen notwendig die Folge sein; ja man kann sogar aussprechen, daß der Menge nach die vadosen Wasser immer weitaus über den juvenilen Anteil vorherrschen müssen.

Im folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der Temperaturen der im balneologischen Sinne als warm zu bezeichnenden Quellen Deutschlands, d. h. also derjenigen, deren Wärme 20° C. überschreitet.

Einfache warme Quellen.

Wiesenbad	20.2°
Badenweiler	26.4°
Warmbad	29.0°
Schlangenbad	28.0–31.0°
Bodendorf	32.0°
Wildbach-Trarbach	35.0°
Wildbad	34.1–38.5°
Warmbrunn	24.5–43.1°

Alkalische Quellen.

Sulzbach	20.0°
Apollinarisbrunnen	21.2°
Arienheller Sprudel	22.4°
Rhens	22.1—23.2°
Oberlahnstein	24.8°
Hönningen	32.0°
Bertrich	32.7°
Neuenahr	29.2—34.2°
Ems	29.9—50.0°

Kochsalzquellen.

Jagstfeld	20.0°
Berg bei Stuttgart	20.1—20.5°
Sulza	21.0°
Cannstadt	18.4—21.2°
Plaue in Thüringen	19.0—22.0°
Kreuznacher Hauptbrunnen	22.8°
Alstaden	25.5°
Liebenzell	23.8—26.7°
Säckingen	28.1—29.6°
Münster am Stein	31.2°
Aßmannshausen	31.5°
Soden am Taunus	21.6—32.0°
Bad Hamm	32.9°
Oeynhausen	24.2—33.4°
Bad Nauheim	17.2—34.4°
Eickel-Wanne	35.0°
Wiesbaden	40.1—66.2°
Baden-Baden	44.4—68.6°

Bitterquellen.

Lippspringe	20.8°

Schwefelquellen.

Landeck	20.0—29.0°
Aachen	32.8—74.6°

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß einfache und erdige Säuerlinge sowie Eisenquellen unter den warmen Quellen überhaupt nicht vertreten, Bitterquellen so gut wie ganz fehlen, Schwefelquellen ebenfalls stark zurücktreten, aber in Aachen die wärmste Quelle Deutschlands (Schwertbadquelle) einschließen, während die weitaus überwiegende Mehrzahl der warmen Quellen den beiden Gruppen der alkalischen Quellen und der Kochsalzquellen angehört.

In Österreich ist die wärmste Quelle der Karlsbader Sprudel mit 73.8°, in Ungarn Mehadia (Herkulesbad) mit 62.5°, in Frankreich Plombières mit 71.0°, in Italien Abano mit 84.5°. Den Siedepunkt erreicht in Europa heute keine Quelle.

8. Ablagerungen von Quellen unter und über der Erde.

Vier Umstände sind es im wesentlichen, die die Wiederabscheidung von im Wasser gelösten Mineralstoffen nach dem Zutagetreten des Grundwassers als Quelle bewirken, nämlich Temperaturerniedrigung, Druckverminderung, Kohlensäureverlust und Berührung mit dem Sauerstoff der Luft. In den gewöhnlichen kalten Quellen spielt nur die Ablagerung von Eisenoxydhydrat und von Kalziumkarbonat eine Rolle, und zwar erfolgt am schnellsten die Abscheidung der Eisensalze. Das als Eisenhydrokarbonat im Wasser gelöste Eisen ist ein sehr leicht zersetzbarer Körper, der in Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft unter Kohlensäureabgabe sich in Eisenhydroxyd umwandelt. Dieses fällt in braunen Flocken aus und bewirkt eine Färbung des Bodens in der Umgebung der Quelle, die je nach der vorhandenen Eisenmenge von hellem Gelb bis zu tiefstem Rotbraun gehen kann. Bei sehr reichem Eisengehalt kann dieser als selbständige reine Bildung in Gestalt von Eisenocker abgeschieden werden. Auf diesem Prozeß der Ausfällung des Eisens durch den Sauerstoff der Luft beruhen die Methoden der Enteisenung eines Wassers. Die allermeisten Quellen Norddeutschlands, die dem Diluvium entstammen, sind eisenhaltig, und auch die den älteren Gesteinen entstammenden Grundwässer führen zum allergrößten Teile ganz erhebliche Eisenmengen. Nur solche Wässer, die in sehr eisenarmen oder schwer zersetzbaren Gesteinen zirkulieren, sind frei von Eisenbeimengungen, also besonders die Gewässer, die in Quarziten, hellen Quarzsandsteinen des Jura, Quarzkiesen und Sanden des Tertiärs und anderen ähnlich eisenarmen Bildungen sich bewegt haben.

Auf Kohlensäureverlust beruht die Abscheidung von kohlensaurem Kalk, die in Form von **Kalktuff** erfolgt. Der Kalk ist als Kalziumhydrokarbonat gelöst und verliert bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft die eine Hälfte seiner Kohlensäure. Dadurch wird er in unlösliches Kalziumkarbonat umgewandelt und fällt aus, und zwar erfolgt diese Ausfällung in Gestalt eines zellig-porös struierten Kalkes, der als Kalktuff bezeichnet wird und ein außerordentlich charakteristisches Kennzeichen des jetzigen oder ehemaligen Auftretens kalkreicher Quellen bildet. Der Absatz von Kalktuff seitens einer Quelle kann aber nur erfolgen, wenn das Wasser der Quelle nach seinem Zutagetreten mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt und dadurch Kohlensäure verliert, ein Vorgang, der besonders durch rasche Bewegung des Wassers an Abhängen oder in Tälern mit bedeutendem Gefälle begünstigt wird. Ferner ist zur Bildung von Kalktuff ein gewisses Mindestmaß von gelösten Kalksalzen im Wasser erforderlich. Sobald die Gesamthärte des Wassers unter 18° beträgt, erfolgt überhaupt keine Kalktuffabscheidung; erst bei 20° beginnt sie in geringem Umfange, um bei 21° bereits kräftig einzusetzen. Die Abscheidung des Kalks erfolgt meist auf Stengeln und Blättern von Pflanzen, Schilf, Moosen, Gräsern, Characeen und anderen im Wasser oder auf feuchtem Boden wachsenden Pflanzen. Die so entstandenen und die Form ihrer pflanzlichen Unterlage oft noch verratenden Kalktuffe sind hellfarbig, oder, falls zusammen mit dem Kalk auch Eisen und Mangan abgesetzt wurden, gelbrot oder schwarz in den verschiedensten Abstufungen gefärbt. Gelegentlich enthalten sie auch Einlagerungen von humosen Bildungen. Der Kalktuff bildet bei der Quelle beginnende Ablagerungen, die dem Laufe des kalkabscheidenden Wassers folgen. An Gehängen entstehen Ablagerungen mit Bänken in geneigter Stellung. In Talböden ist der Kalktuff mehr oder weniger horizontal geschichtet. Liegt eine Reihe kalkabsetzender Quellen nebeneinander, so entstehen lange Bänder von Kalktuff

am Gehänge. Sind beide Talseiten mit solchen Quellen besetzt, so können die entstehenden Kalktuffmassen über den Talboden hinweg zusammenwachsen und eine völlige Ausfüllung von Tälern oder von kesselförmigen Becken bewirken. Naturgemäß sind solche Kalktuffablagerungen am häufigsten und mächtigsten an Quellen, die aus Kalksteingebirgen entspringen, und wir finden sie daher an zahlreichen Stellen im Gebiete des Muschelkalks und der Juraformation. Aber sie fehlen auch nicht in Sandsteingebieten, wenn der Sandstein reich an kalkigem Bindemittel ist. Ebenso treten auch Kalktuffe im nordischen Glazialdiluvium auf, und zwar deshalb, weil silurische und kretazische Kalke an der Zusammensetzung dieses Diluviums einen starken Anteil besitzen. Besonders in den Tälern des Baltischen Höhenrückens finden sich an zahlreichen Stellen Kalktufflager. Sehr umfangreich ist die Abscheidung von kohlensaurem Kalke an heißen Quellen, aber hier erfolgt sie im Gegensatze zu dem als Kalkspat abgeschiedenen Kalziumkarbonat der kalten Quellen in der Form der als Aragonit bezeichneten rhombisch kristallisierenden Verbindung. Dieser Aragonit der Quellenablagerungen besitzt gewöhnlich eine stenglig-fasrige Struktur. Zu derartigen Bildungen gehört die Sprudelschale von Karlsbad. Im Gebiete des Yellowstone-Parkes finden sich ausgedehnte, schön terrassierte, ebenfalls aus Aragonit bestehende Kalksinterablagerungen, von denen diejenigen der Mammoth Hot Springs und die um den Krater des Oblong-Geiser herum erzeugten in den Figuren 64 und 65 dargestellt sind. Auch unterirdisch können Gesteinsspalten vollständig durch Aragonitabsätze heißer Quellen ausgekleidet werden. Es sind das die Gänge von sogen. mexikanischem Onyx, die einen hochgeschätzten Ornamentstein liefern.

Eine besondere Form der Kalkabscheidung der heißen Quellen ist der Sprudelstein, Erbsenstein oder Pisolith, eine Anhäufung etwa erbsengroßer, konzentrisch-strahlig struierter Kugeln von Aragonit, die besonders vom Karlsbader Sprudel bekannt sind. Diese Kugeln entstehen dadurch, daß im sprudelnden Wasser suspendierte Sandkörnchen oder Gasbläschen allmählich mit immerfort wachsenden Schichten von Aragonit überkleidet werden, bis ihr Gewicht zu groß wird, als daß sie das Wasser noch schwebend erhalten könnte.

Bei den heißen Quellen treten zu den bereits besprochenen Abscheidungen von Eisenocker und Kalksinter noch als besonders wichtige Absätze die Kieselsäure und der Schwefel hinzu. Die Kieselsäure bildet als Kieselsinter mächtige Ablagerungen um viele heiße Quellen; sie baut die Kegel der isländischen und eines Teiles der nordamerikanischen Geiser auf und schafft zusammen mit kohlensaurem Kalk und zum Teil unter Mitwirkung außerordentliche Hitze vertragender Algen die prachtvoll terrassierten Ablagerungen vieler heißer Quellen im Yellowstone-Park. Selbst auf ihrem unterirdischen Wege wird von den Quellen bereits infolge der Abkühlung des Wassers Kieselsäure abgeschieden, dadurch der Quellweg gedichtet, das Grundwasser abgehalten, aber schließlich auch durch zunehmende Profilverengung die Quelle vollständig verstopft. Manche heiße Quellen haben mit dem Charakter ihrer Quellablagerungen gewechselt; so hat z. B. der Karlsbader Sprudel in einer früheren Zeit Kieselsäure als dunklen Hornstein abgeschieden, während er heute Aragonitabsätze liefert.

Der Absatz von Mineralien erfolgt bei den heißen und bei manchen kalten Mineralquellen nicht nur auf dem natürlichen Quellenwege, sondern auch in künstlichen Leitungen, in letzteren bisweilen sogar mit außerordentlicher Geschwindigkeit, so daß die Leitungsröhren dauernd erneuert werden müssen. Die Röhrenleitungen der Lautenthaler Solquelle z. B. wurden mit Schwerspat, diejenigen des Karlsbader Sprudels mit Aragonit ausgekleidet. Übrigens hat jede Quelle eine gewisse Grenze



Fig. 64. Kalksinter-Terrassen der Mammuth Hot Springs im Yellowstonepark.



Fig. 65. Krater des Oblong Geiser mit Kalksinterablagerungen im Yellowstonepark.

in der Fließgeschwindigkeit in Röhren, nach deren Überschreitung kein Absatz von Salzen oder Mineralien mehr erfolgt.

Absätze von Schwefel beobachten wir naturgemäß am häufigsten bei den Schwefelwasserstoff produzierenden Quellen, die bei Berührung mit der atmosphärischen Luft unter Abspaltung des Schwefels ihren Schwefelwasserstoffgehalt oxydieren.

Indirekt durch Quellentätigkeit veranlaßt sind die Humusablagerungen. Die Gegenwart des fließenden Wassers am Quellort, die von ihm ausgehende Benetzung des Bodens und die durch die Quelle regulierte Temperatur des Bodens, die ein Gefrieren im Winter in einem gewissen Umkreise um die Quelle verhindert, bedingen eine starke Anziehungskraft der Quellorte auf Feuchtigkeit liebende Pflanzen. Wenn die Quellen nicht vollkommen zutage treten, so kommt es nur zu einer Durchfeuchtung des Bodens, es entstehen die sogenannten Naßgallen, das sind dauernd feuchte, mit Binsen und Riedgras unregelmäßig bewachsene Flächen, die die ungewöhnliche Bodenfeuchtigkeit anzeigen. Ist der Wasserreichtum größer, so wächst die Zahl der sich ansiedelnden Pflanzen, und ihre vermodernden Reste liefern die Ablagerungen von Humus. Auf diese Weise entstehen entweder dünne Moorerdebildungen, in denen eine Vermischung des Humus mit der Gesteinsunterlage eingetreten ist, oder selbständige Humusablagerungen in Form von Torfmooren. Meist ziehen sich diese vom Quellorte aus an den Gehängen hinunter und besitzen dann die Form des Gehängemoores. Um manche Quellen herum bilden sich auch richtige Quellkuppen von lockerem schlammigem Torfe, die sich 2—3 m über ihre Umgebung erheben können. Beide Vorkommen sind schematisch in Figur 32 dargestellt.

9. Beziehungen der Mineralquellen zum gewöhnlichen Grundwasser.

Bei der außerordentlichen Verbreitung, welche bis zu gewissen Tiefen der Erde das Grundwasser vornehmlich in allen klüftigen Gesteinen und in den großen Verwerfungsspalten besitzt, würde es in den meisten Fällen die aufsteigenden Mineralwässer im höchsten Maße verdünnen und entwerten. Daß in der Tat viele Mineralquellen solche Zuflüsse von Grundwasser erhalten, geht aus den Schwankungen ihrer Wassermenge und Zusammensetzung auf das deutlichste hervor und ist an und für sich durchaus kein Grund, sie als minderwertig zu betrachten. Anderseits aber sehen wir viele Quellen mit einer so auffälligen Gleichmäßigkeit der Temperatur, der Ergiebigkeit, des Gasgehaltes und der chemischen Zusammensetzung die Oberfläche erreichen, daß jeglicher Zufluß gewöhnlichen Grundwassers bei ihnen ausgeschlossen sein muß. Man beobachtet sogar, beispielsweise in Neuseeland und Island, daß siedende Quellen inmitten eines Flusses mit eisigem Wasser oder im Meere, oder mineralische Quellen, wie bei Ems, im Bette des Flusses zutage treten. Alle diese eigentümlichen Erscheinungen erklären sich aus der chemischen Zusammensetzung des Mineralwassers, die es der Quelle ermöglicht, den Kanal, aus welchem sie aus der Tiefe zur Oberfläche emporsteigt, selbsttätig zu dichten und damit den Zutritt des Grundwassers zu verhindern.

Wir haben schon oben gesehen, daß das Kalziumhydrokarbonat unter Abspaltung der Hälfte der Kohlensäure unlöslich wird. Eine solche Abscheidung braucht nicht erst über Tage zu erfolgen, sondern kann auch schon in gewisser Entfernung vom Austrittspunkte der Quelle in der Erde eintreten. Das sich abscheidende Kalziumkarbonat schlägt sich alsdann auf den Wandungen des Quellkanals nieder und überzieht dieselben unter gleichzeitiger Verkittung der einzelnen Gesteinstrümmer mit

einer undurchlässigen Kalksinterschicht. In ganz ähnlicher Weise kann auch das Eisenhydrokarbonat ausgefällt werden, und es entstehen dann gewissermaßen natürliche Verrohrungen der Quellröhren mit Brauneisenstein. Das wichtigste Dichtungsmittel für viele Quellen und insbesondere für die Thermen bildet die Kieselsäure. Wie wir oben gesehen haben, ist sie in heißem alkalischen Wasser löslich, aber ihre Löslichkeit vermindert sich mit abnehmender Temperatur. Infolgedessen fällt schon, wenn das Wasser sich bei abnehmendem Drucke bis auf 100° abgekühlt hat, ein Teil der Kieselsäure aus, und diese Abscheidung dauert fort bis zum Erreichen der Quellmündung und darüber hinaus. So entsteht tief in der Erde eine richtige Abdichtung der Quelle mit Kieselsinter, und so erklärt sich nicht nur die erfolgreiche Absperrung des Grundwassers, sondern auch der Umstand, daß gewöhnliches Wasser und Mineralwasser, unmittelbar nebeneinander, unvermischt der Erde entspringen. Es erklärt sich ferner daraus, daß hart nebeneinander mehrere Mineralquellen mit verschiedener Temperatur und Zusammensetzung zutage treten; die einzelnen Wasserstränge haben verschiedene Gebirgsschichten durchwandert, dabei verschiedenartige Mineralien in Lösung übergeführt und ihre Kanäle gegeneinander abgedichtet. Es ist deshalb einleuchtend, daß alle Eingriffe in den außerordentlich zarten und empfindlichen Mechanismus der Mineralquellen mit größter Überlegung und unter Berücksichtigung aller dieser Möglichkeiten ins Werk gesetzt werden müssen, wenn man nicht die Ergiebigkeit und die Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung der Quelle gefährden will.

Eine andere Beziehung zwischen gewöhnlichem Wasser, d. h. zwischen Grundwasser und offen fließendem Wasser einerseits und Mineralquellen und Thermen anderseits besteht in der häufig beobachteten Abhängigkeit der Steighöhe der letzteren vom Spiegel der ersteren. Steigt das Grundwasser oder schwellen die Flüsse an, so wächst auch die Steighöhe der Quellen. Selbst heiße Quellen machen davon keine Ausnahme. Der Karlsbader Sprudel steigt und fällt mit dem Teplflusse, die Thermen von Pöstyén machen alle Schwankungen des Waagflusses mit, und starke künstliche Senkungen des Grundwassers vermögen die Steighöhe von Mineralquellen sehr empfindlich zu beeinflussen.

10. Entstehung der Mineralmoore.

Unter einem Mineralmoor verstehen wir ein von Torf oder einem ihm ähnlichen Produkte pflanzlicher Herkunft (Moorerde, Moormergel) bedecktes Gelände, dessen Humussubstanz eine beträchtliche Anreicherung mit löslichen Mineralstoffen der verschiedensten Art erfahren hat. Es ist also unrichtig, das in einem Mineralmoor gewonnene Produkt selbst mit diesem Namen zu bezeichnen; hierfür ist vielmehr ausschließlich der Name Mineraltorf oder mineralisierte Moorerde anzuwenden. Es soll unsere erste Aufgabe sein, die Entstehung der Humusablagerungen, die als Grundlage eines Mineralmoors dienen, zu betrachten. In Gebirgen mit sehr hohen Niederschlagsmengen oder mit sehr beträchtlicher Luftfeuchtigkeit können sich Moore ohne jede Mitwirkung flüssigen Wassers bilden, wie beispielsweise durch die Entstehung von Torfdecken auf der Oberfläche isolierter Granitblöcke aufs schlagendste bewiesen wird. So sind die Hochmoore auf den Kämmen unserer Gebirge vielfach an Stellen verbreitet, wo weder ein undurchlässiger Untergrund, noch stehendes oder regelmäßig fließendes Wasser vorhanden sind. Von solchen Fällen abgesehen, ist die Entstehung von Torfmasse nur auf nassem oder dauernd durchfeuchtetem, oder auch auf völlig unter Wasser stehendem Boden möglich. Die Erzeugung des Humus an solchen Stellen erfolgt nicht durch Zusammenschwemmung verwester pflanzlicher Stoffe, sondern

durch Bildung von Humus aus einer an Ort und Stelle gewachsenen Vegetation. Damit diese Humusbildung einsetzen kann, muß die Zufuhr von Sauerstoff möglichst beschränkt werden. Das geschieht da, wo die Wasserbewegung möglichst gering oder das Wasser selbst völlig frei von Sauerstoff ist. Dem entsprechend finden wir Torfmoore im allgemeinen in becken-, rinnen- und wannenartigen Einsenkungen, vor allem in Flußtälern und Niederungen und in der Umgebung großer Seen, sowie in den Küstengebieten unserer Meere. Andererseits bildet sich Torf direkt aus stehendem Wasser, also aus Seen, indem das Wasser mehr und mehr durch lebende und verwesende Pflanzen verdrängt wird, bis schließlich das ganze Seebecken mit Humusstoffen ausgefüllt ist. Tausende von Seen auf unserer Erde sind auf diese Weise verschwunden und durch Torfmoore ersetzt worden.

Nach dem größeren oder geringeren Reichtum des die Torfmoorvegetation ernährenden Wassers und nach dem davon abhängigen Charakter der torfbildenden Pflanzen unterscheiden wir die Moore in Hochmoore, Zwischenmoore und Flachmoore. Die Hochmoorvegetation finden wir auf den an Nährstoffen ärmsten Böden, die Flachmoore auf den nährstoffreichsten und die Zwischenmoore nehmen eine Mittelstellung

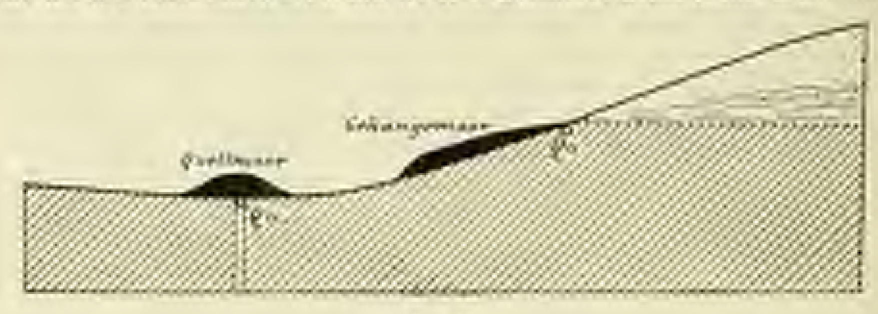


Fig. 66.

zwischen beiden ein. Der aus dem Vertorfungsprozeß hervorgehende Humus kann entweder aus nahezu reiner organischer Substanz bestehen, die als Torf bezeichnet wird, oder er kann mit größeren Mengen anorganischer Stoffe gemischt sein. Als solche kommen in den meisten Fällen Sand oder mehr oder weniger sandiger Ton in Betracht. Das dadurch entstandene Gemisch von Humus mit Sand und Ton wird als Moorerde bezeichnet. Ist das Wasser, in dem der Humus entsteht, reich an Kalk, so tritt leicht eine sehr bedeutende Anreicherung des Humus mit kohlensaurem Kalk ein, dessen Gehalt bis 50% steigen kann, aber meist zwischen 10 und 20% beträgt. Derartige kalkreiche Moorerden werden mit dem Namen Moormergel bezeichnet.

Sehr häufig bildet der Torf sich da, wo Quellen austreten und ihre Umgebung dauernd feucht erhalten. Die so entstandenen Moore werden als Quellmoore bezeichnet. Bei in ebenen Gebieten zutage tretenden Quellen wächst um den Quellaustrittpunkt herum der Torf allmählich empor und bildet eine flachere oder steilere, glockenförmige Kuppel, deren Oberfläche beim Betreten infolge des unverfestigten, losen, durchwässerten Inhalts heftig schwankt. Entspringen die Quellen den Abhängen, so ziehen sich die hier entstehenden Quellmoore, von den Wasseraustrittsstellen beginnend, oft viele Hundert Meter weit am Gehänge hinab. Solche Moore werden als Gehängemoore bezeichnet. Ihre Mächtigkeit wird nicht so groß wie die der durch Vertorfung von Seen entstandenen Moore, die bis 20 m Mächtigkeit erlangen, kann aber doch 2 m überschreiten. Die Unterschiede in der Lagerung beider Arten von Quellmooren sind in Fig. 66 veranschaulicht.

Die meisten Quellmoore werden von gewöhnlichem, an mineralischen gelösten Stoffen armem Grundwasser erzeugt und unterscheiden sich infolgedessen nicht von den gewöhnlichen Flachmooren. Besitzt aber die Quelle den Charakter einer Mineralquelle, so wird, mag es sich um eine kalte oder um eine warme Quelle handeln, der Moorbildungsprozeß in chemischer Beziehung stark beeinflußt und es entstehen Moore, die wir als Mineralmoore bezeichnen. Sie unterscheiden sich von den gewöhnlichen Mooren dadurch, daß sie in größerer oder geringerer Menge eine Reihe der verschiedensten löslichen Salze enthalten, die jenen fehlen, außerdem aber oft noch eine Reihe von unlöslichen oder schwerlöslichen Verbindungen, die ebenfalls auf eine Beeinflussung des Moores durch den Mineralgehalt der Quellen zurückzuführen sind.

Der allgemeine Vorgang bei Entstehung eines Mineralmoores ist folgender: Die innerhalb eines Moorgebietes oder an seinem oberen Rande entspringenden Quellen können nur einen Teil ihres Wassers durch das Moorgebiet hindurch zum Abfluß bringen, während ein anderer Teil, bei schwächeren Quellen bisweilen auch alles Wasser vom Moor zurückgehalten wird. Der Torf und die übrigen Humusverbindungen sind ungemein dazu geeignet, das Wasser zurückzuhalten, als sie ein außerordentlich hohes Fassungsvermögen besitzen, welches beim gewöhnlichen Torf 80% beträgt, beim Hochmoortorf aber auf 90% steigt.

Dieser hohe Grad von Wasseraufnahmefähigkeit hängt mit den bedeutenden Mengen von Sumpfmoosen aus der Gruppe der Sphagneen und Hypneen zusammen, die in dem Torfmoor gedeihen und an seinem Aufbau stark beteiligt sind. Diese Moose haben außerordentlich große Zellen, die sich bis zur vollständigen Prallheit mit flüssigem Wasser füllen können. Dazu besitzen sie ein sehr hohes Absorptionsvermögen für Salze und Gase, um deswillen sie auch als stickstoffbildender Dünger zur Stallstreu verwendet werden. Dadurch ist der Torf in der Lage, gegebenenfalls sehr große Mengen von Salzlösungen aufzunehmen. Diese sind nun dauernd der Verdunstung ausgesetzt. Das Wasser entweicht als Wasserdampf in die Luft, die in ihm gelöst gewesenen Salze bleiben zurück und werden allmählich angereichert. Durch das ganze Moor hindurch erfolgt außerdem durch Diffusion ein ununterbrochener Ausgleich der verschieden konzentrierten Lösungen. Zugleich tritt immer neues Mineralwasser in das Moor ein, immer neue Salzmengen werden zugeführt, immer mehr steigt infolge dessen der Salzgehalt an. Zugleich aber ist das Moor, dessen erster Bildungsbeginn mit dem ersten Auftreten der Mineralquelle zusammengefallen sein mag, in dauernder Weiterentwicklung sowohl nach den Seiten hin wie in der Höhe begriffen. Und so findet in jedem Mineralmoor eine fortdauernde Vermehrung seiner Masse und seines Salzgehaltes so lange statt, bis entweder die Quelle zu fließen aufhört, oder bis der Mensch durch künstliche Eingriffe Veränderungen herbeiführt, z. B. durch Fassung und Ableitung der Quelle oder durch Abgrabung und Trockenlegung des Moores.

Die meisten Mineralmoore dürften, da es sich bei ihnen ja um außerordentlich nährstoffreiche Lösungen handelt, der Gruppe der Flach- und Zwischenmoore angehören, während Hochmoore kaum oder nur örtlich zur Umbildung in Mineralmoore geeignet sind.

Dem entspricht auch die Flora der Mineralmoore, welche sich im allgemeinen aus Pflanzen des Flachmoores zusammensetzt. Unter den als Torfbildner wichtigsten Pflanzen sind aus der Mikroflora die Diatomeen zu nennen, jene mikroskopisch kleinen, einzelligen Algen, die ein bei der Verwesung übrig bleibendes, äußerst zierliches Kieselskelett haben. Sie finden in den nährstoffreichen Wässern der Mineralquellen, be-

sonders wenn diese eine hohe Temperatur haben, einen ausgezeichneten Nährboden, gedeihen üppig darin und vermehren sich mit unglaublicher Geschwindigkeit. Daher findet man ihre zierlichen Kieselschalen in ungeheurer Menge in vielen Mineralmooren. Von höheren Pflanzen sind aus der Gruppe der reinen Wasserpflanzen zu nennen: die Seerose (Nymphaea und Nuphar), Froschlaichkraut (Potamogeton), die Wasserlinse (Lemna), die Wassernajade (Najas), die Wasserfeder (Hottonia), das Tausendblatt (Myriophyllum), das Hornblatt (Ceratophyllum), die Wasseraloe (Stratiotes), der Wasserschlauch (Utricularia); dann eine Anzahl Arten von Schachtelhalm (Equisetum), Binsen (Juncus), Schilfrohr (Arundo), Glyceria, Rohrkolben (Typha), Froschlöffel (Alisma) u. a.

Auf bereits völlig verlandeten Mooren, die also zu Torfwiesen geworden sind, wachsen vor allem Moose aus der Gattung Hypnum, dann Hahnenfuß (Ranunculus), Wasserminze (Mentha aquatica), Sumpflabkraut (Galium palustre), Wiesenschaumkraut (Cardamine pratensis), Beinheil (Symphytum officinale) und viele Gräser, darunter besonders die großen Arten der vielgestaltigen Seggen-Gattung Carex, C. gracilis, C. lasiocarpa, C. pseudocyperus, C. riparia, C. rostrata, C. striata, C. vesicaria, sowie Heleocharis palustris.

Die meisten Mineralmoore sind ihrer Entwicklung nach in der Moor-Nomenklatur als Standflachmoore zu bezeichnen und tragen als Vegetation Braunmoose aus den Gattungen Polytrichum und Hypnum, Lebermoose und Farne und zahlreiche der bereits genannten höheren Pflanzen.

Von Bäumen gedeihen auf solchen Mooren Erlen, von Sträuchern: Weiden, wilde Johannisbeeren, Schneeball, Faulbaum, Eberesche, Hartriegel u. a. Für die Zwischenmoore, die unter den Mineralmooren ebenfalls vertreten sind, sind von Bäumen charakteristisch die Moorbirke (Betula pubescens), von Sträuchern Porst (Ledum palustre) und Gagel (Myrica Gale), ferner Andromeda und die beiden Heidelbeerarten Vaccinium uliginosum und V. oxycoccus. Von Gräsern sind zu nennen Carex-Arten, Molinia coerulea und eine Reihe von anderen höheren Blütenpflanzen, die sich auch im Flachmoor finden.

Selbstverständlich ist der Charakter der Pflanzendecke der Mineralmoore in hohem Maße auch von ihrer Höhenlage abhängig. Den Mooren des Gebirges fehlen zahlreiche Pflanzen, die in den Flachlandsmooren häufig vorkommen, und umgekehrt. Zu der gewöhnlichen Flora der Flach- und Zwischenmoore gesellen sich bei Mineralmooren noch viele Pflanzen, die für Salzböden eine besondere Zuneigung besitzen und daher als Halophyten bezeichnet werden, wie Aster Tripolium, Salicornia herbacea usw.

Erzeugen schon diese verschiedenen Pflanzengesellschaften, je nach ihren vorherrschenden Vertretern, sehr verschiedene Arten von Torf, dessen Beschaffenheit außerdem noch stark durch Zufuhr von Sand und Mineralstoffen mittels Wind und durch Zuführung toniger Bestandteile bei Gelegenheit von Überschwemmungen beeinflußt wird, so sind bei den Mineralmooren die Verschiedenheiten noch viel größer, da die Mannigfaltigkeit der chemischen Zusammensetzung der in das Mineralmoor sich ergießenden Quellen ja auch eine sehr große ist. Wir haben bereits oben gesehen, daß diese in ihrer chemischen Konstitution eine außerordentliche Vielseitigkeit zeigen. Dementsprechend ist auch der chemische Aufbau der von ihnen gespeisten Mineralmoore ungemein wechselnd, und es ist aus diesem Grunde kaum denkbar, daß Mineralmoore in verschiedenen Gebieten einen völlig übereinstimmenden Charakter bezüglich ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung haben könnten.

Ergießen sich in das Moor kochsalzhaltige Quellen, so findet eine Anreicherung

von Kochsalz im Moore statt und es entsteht ein typisches Salzmoor. Erdige Säuerlinge führen dem Moor in größeren Mengen Karbonate von Kalzium und Magnesium zu, die durch Abscheidung eines Teiles der Kohlensäure im Moor unlöslich werden und den Torf in Kalktorf, die Moorerde in Moormergel umwandeln. Die alkalischen Quellen reichern bei Verdunstung das Moor mit Natriumsalzen an, unter denen das Hydrokarbonat vorherrscht. Fließen Bitterquellen in das Moor, so findet eine Anreicherung mit Magnesiumsulfat, bei Eisenquellen eine solche mit Eisensulfat und bei Schwefelquellen endlich eine solche mit freiem Schwefel, mit Sulfiden und Schwefelwasserstoff statt.

Da aber die Mineralquellen niemals nur ein einzelnes Salz in Lösung enthalten, sondern neben einem oder mehreren vorherrschenden Bestandteilen in ihnen zahlreiche andere untergeordnet auftreten, so ist es nicht verwunderlich, wenn auch die Analysen der Mineralmoore eine große Anzahl verschiedener Stoffe nachweisen. In Mineralmooren können sogar infolge von Anreicherung chemische Elemente nachweisbar sein, die im Quellwasser selbst in so geringer Menge auftreten, daß sie sich der chemischen Nachweisung hier zu entziehen vermögen, wie wir das ja auch bei anderen, nicht in Torfmooren erzeugten Quellenablagerungen bereits oben kennen gelernt haben.

Die Bildung eines Mineralmoores erfolgt nicht durch einfache Aufspeicherung der im Mineralwasser enthaltenen Salze, es findet vielmehr dabei noch eine Reihe verschiedener chemischer Vorgänge statt, bestehend einmal in der Beeinflussung der organischen Substanz des Torfmoores durch die Salze der Quellen und Erzeugung neuer organischer Verbindungen und sodann in der umgekehrten Einwirkung der Humusstoffe auf die Salze. Ganz besonders wirksam dürfte in dieser Beziehung die Schwefelsäure sein, die ihrerseits aus schwefelsauren Salzen erzeugt wird. Unter den Vorgängen letzterer Art dürfte die reduzierende Wirkung der organischen Körper auf Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden an erster Stelle stehen. Durch Sauerstoffentziehung werden diese in Sulfide umgewandelt. Der Schwefelwasserstoff wiederum oxydiert sich zu Schwefelsäure, die nun, soweit Basen vorhanden sind, sich stets diesen zugesellt, falls die Basen aber zur Sättigung nicht ausreichen, als freie Schwefelsäure übrig bleibt. Durch diese werden die organischen Stoffe des Moores beeinflußt und es entsteht dabei eine ganze Reihe in den verschiedenen Mineralmooren nachweisbarer neuer organischer Verbindungen wie Gerbsäure, Ameisensäure u. a.

Ein anderer Reduktionsprozeß ist die Umwandlung der in den Eisenquellen häufigen Ferrisulfate in Doppeltschwefeleisen, aus dem, da es sich um einen wenig stabilen Körper handelt, durch weitere Zersetzung wieder Eisenoxydulsulfat (Ferrosulfat) und freie Schwefelsäure entstehen können. Letzterer Vorgang findet erst dann statt, wenn der Mineraltorf auf Halden getrocknet und gründlich durchlüftet wird. Überhaupt vollzieht sich bei dieser in den meisten Moorbädern der Verwendung vorangehenden mehrmonatlichen bis mehrjährigen Lagerung unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft eine ganze Reihe von Oxydationsvorgängen, die zu einer starken Vermehrung der im Mineralmoor enthaltenen löslichen Bestandteile gegenüber dem frisch der Erde entnommenen Mineraltorf führen.

In der Praxis der Bäder werden die Mineralmoore nach den wichtigsten in ihnen enthaltenen löslichen Bestandteile in drei Klassen geteilt: Eisenmoore, salinische Moore und Schwefelmoore.

Unter Eisenmooren versteht man solche Mineralmoore, in denen Eisensulfat den vorherrschenden Bestandteil bildet, unter salinischen Mooren solche, in denen die schwefelsauren Alkalien und alkalischen Erden vorherrschen, und unter Schwefel-

moore solche, in denen freier Schwefel, Sulfide und Schwefelwasserstoff eine herrschende Rolle spielen.

Wie groß im einzelnen die Menge und Zahl der in einem Moor enthaltenen verschiedenen Salze und unlöslichen Stoffe ist, dafür seien folgende Analysen beigebracht, die die Zusammensetzung dreier unserer berühmtesten Eisenmoore darstellen.

Nach Helmkampff, Moor und Moorbäder, Leipzig 1908.

1000 Teile bei 100 g getrockneten Moores enthalten nach:	Bad Elster Stein	Franzensbad Cartellieri	Marienbad Bagsky
1. Im Wasser löslich:			
Chlornatrium	7,04	—	—
Schwefelsaures Kali	—	0,2082	8,78
Natron	4,08	0,6104	6,65
Magnesia	13,00	2,0	0,96
Tonerde	—	3,5	0,987
Kalkerde	2,10	7,50	4,15
Eisenoxydul	5,70	3,59	4,95
Kieselsäure	0,01	0,74	0,92
Phosphorsaure Tonerde	0,30	—	—
Arsensäure	0,02	—	—
Humusstoffe (Quellsäure, Humussäure usw.)	26,78	7,33	7,18
Halbhydratwasser u. Verlust	—	0,90	2,12
Summa wasserlöslich	69,50	35,22	37,59
2. Im Wasser unlöslich:			
Phosphorsaures Eisenoxyd	—	26,22	13,68
Doppelt Schwefeleisen	12,44	102,24	22,50
Eisenoxyd	12,71		229,21
Freier Schwefel	—	23,47	—
Natron, Tonerde, Kalk, Magnesia	60,71	8,40	3,59
Arsenige Säure	0,02	—	—
Kupferoxyd	0,08	—	
Kieselsäure und Glimmersand	164,99	0,73	1,50
Humuskörper (Humussäure und Humuskohle)	575,78	366,01	149,60
Wachs und Harz	37,45	28,00	27,54
Unaufgeschlossene Bestandteile	—	5,8	6,45
Organische Überreste	—	342,6	498,80
Verlust	—	0,3	—
Summa wasserunlöslich	929,50	964,87	962,57

Kleinere Moore sind häufig ganz in Mineralmoore umgewandelt, große Moore oft nur teilweise. Bisweilen treten in gewöhnlichen Flachmooren kleine Mineralmoore in örtlich begrenzten Partien auf oder auch nur an einer einzelnen Stelle, die dann natürlich durch die Lage einer Quelle im Untergrunde bedingt wird. So fand ich in dem mehr als eine Quadratmeile großen Flachmoore des Glogau-Baruther Urstromtales südlich von Brandenburg bei Lütte gelegentlich des Baues der Brandenburgischen Städtebahn ein Mineralmoor von über 100 m Durchmesser, dessen lösliche Salze folgende Zusammensetzung zeigten:

	I	II	III
Schwefelsäure (SO_3)	11,7	10,4	14,8
Eisenoxyd und Eisenoxydul — als Eisenoxyd berechnet — (Fe_2O_3)	6,2	11,1	8,5
Kalkerde (CaO)	1,0	1,2	1,1
Magnesia (MgO)	0,1	0,1	0,1

Alkalien ($K_2O + Na_2O$)	0,2	0,2	0,2
Tonerde (Al_2O_3)	1,1	0,5	1,5
Chlor	vorh.	vorh.	vorh.

die auf eine der tertiären Braunkohlenformation entstammende, an Eisensulfat reiche, aufsteigende Schichtquelle im Untergrunde des Moores hinweist.

Die Verbreitung der Mineralmoore ist von dem Vorhandensein von Torfmoor und Mineralquelle am gleichen Ort abhängig. Die Torfmoore bevorzugen das nördliche Deutschland, die höheren Gebirge Mitteldeutschlands und den südlichen Teil Süddeutschlands, treten dagegen in den tieferen Lagen Mittel- und Süddeutschlands stark zurück. Die Mineralquellen sind dagegen, wie wir eben gesehen haben, in Norddeutschland verhältnismäßig selten und treten hier überwiegend in Gestalt von Sole auf, dagegen gehäuft in Gebieten, in denen die festen Gesteine der Erde an die Oberfläche treten, wo vulkanische Vorgänge sich vor nicht allzu langer Zeit abgespielt haben oder wo tiefgreifende tektonische Störungen den Bau der Erdrinde durchsetzen. Demnach hätten wir eine große Zahl von Mineralmooren da zu erwarten, wo Torfmoore und Mineralquellen zusammen vorkommen, d. i. in den gebirgigen Teilen Mittel- und Süddeutschlands und den entsprechenden Gebieten Österreichs. Die Zahlenzusammenstellung nach der oben genannten Abhandlung von **Helmkampff** zeigt das Zutreffende dieser Erwägung. Denn von den in der Liste genannten 86 Moorvorkommen, die sich allerdings, da in mehreren Fällen zwei oder mehrere Moorbäder ihr Rohmaterial von demselben Moor beziehen, etwas verringern, liegen nur etwa 10 in Norddeutschland, dagegen über 50 in Schlesien, Sachsen, Bayern, Österreich. Die Verbreitung der Mineralmoore ist die folgende: Pommern 3, Mecklenburg 1, Holstein 2, Hannover, Lippe, Waldeck 7, Hessen-Nassau 4, Thüringen 5, Harz 2, Prov. Sachsen 2, Prov. Brandenburg 1, Prov. Schlesien 11, Königreich Sachsen 8, Königreich Bayern 17, Königreich Württemberg 2, Großherzogtum Baden 3, Großherzogtum Hessen 0, Elsaß-Lothringen 0, Böhmen und Mähren 11, Salzburg und Tirol 6, Erzherzogtum Österreich 1, Schweiz 2.

11. Entstehung des Mineralschlamms.

In enger Beziehung zur Bildung der Mineralmoore steht in vielen Fällen die Entstehung der zu therapeutischen Zwecken verwendeten natürlichen Schlämme, die nach dem italienischen Ausdruck als Fango (gleich Schlamm) bezeichnet werden. Der Name wurde zuerst angewendet auf den in Verbindung mit den heißen Quellen von Battaglia auftretenden Schlamm und wurde dann auf zahlreiche ähnliche Vorkommen übertragen.

Das Vorkommen von Fango im engeren und ursprünglichen Sinne des Wortes ist auf Gebiete beschränkt, in denen die Nachwirkungen eines erst vor geologisch kurzer Zeit erloschenen Vulkanismus sich geltend machen oder wo heute noch vulkanische Kräfte tätig sind. Der Fango wird dadurch erzeugt, daß aus der Tiefe aufsteigende heiße Wässer die von ihnen durchwanderten Gesteine unter besonders günstigen Umständen zu zersetzen und in einen außerordentlich feinen Schlamm umzuwandeln vermögen, der vom Wasser bis zur Oberfläche emporgetragen wird, wobei sich eine breiartige Mischung ergibt, die dann auf der Erdoberfläche oder unmittelbar unter ihr zum Teil unter stehendem oder sogar unter fließendem Wasser (Waagfluß bei Postyén) abgelagert wird. Zu derartiger Zersetzung und Umwandlung sind natürlich tonreiche Gesteine besonders geeignet, also namentlich Tone und Tonmergel der jüngeren Formationen, Tonschiefer und Schiefertone der älteren Formationen. Es können aber auch feinkörnige vulkanische Tuffe zu einem solchen feinen Schlamm zersetzt werden.

Das ist besonders der Fall in Gebieten des heutigen Vulkanismus. Die zahlreichen kochenden Schlammpfuhle Islands und Italiens bieten uns Beispiele dieser Erscheinung.

Wie bei den Mineralmooren, so sind auch bei den Mineralschlämmen Wechselwirkungen zwischen den aufsteigenden heißen Quellwässern und ihren Salzen und den zu Schlamm umgewandelten Gesteinen zu beobachten, und zwar sind es teils Lösungsvorgänge, teils die Entstehung neuer Verbindungen und Anreicherung bestimmter Stoffe, die wir hierbei wahrnehmen. Zu den charakteristischen Bildungen des reinen vulkanischen Schlammes gehören freier Schwefel, Schwefelwasserstoff, Sulfide und schwefelsaure Salze, sowie in manchen Fällen Borsäure und Fluorverbindungen. Andere Schlämme werden erzeugt durch gewöhnliche heiße Quellen, die nicht mit vulkanischen Erscheinungen zusammenhängen, und durch deren Einwirkung auf tonige Sedimentgesteine. Dahin gehört beispielsweise der Schlamm von Pöstyén; er entstammt wahrscheinlich dem triassischen Werfener Schiefer, der die Unterlage der dort oberflächlich auftretenden tertiären Kiese und Sande bildet, und besitzt einen großen Gehalt an kohlensaurem Kalk. Die zu Schlamm umgewandelten Schiefergesteine sind häufig reich an organischen Stoffen, namentlich dann, wenn sie bei ihrer ursprünglichen Ablagerung Faulschlammtone (Sapropelite) darstellten. Die organischen Verbindungen dieses Faulschlammes üben außerordentlich starke reduzierende Wirkungen aus und vermögen z. B. gelöste Eisensulfate in Doppeltschwefeleisen zu reduzieren, sowie Sulfate der Alkalien in Sulfide zu verwandeln. Auf der Wiederzersetzung der letzteren beruht der Schwefelwasserstoffgehalt, der vielen Mineralschlämmen eigentümlich ist. Zu den Anreicherungsvorgängen gehört, um ein Beispiel zu geben, der hohe Gehalt an Thoriumoxyd im Schlamm von Pöstyén, der 1,25% beträgt und seinerseits der Träger der starken Emanationen ist, die dem Wirkungsgrade von 1 mg Radium in der Tonne Schlamm entspricht.

Eine völlig andere Art von Schlamm wird erzeugt in den sogenannten Schlammvulkanen, die besonders in den Gebieten der Verbreitung von Petroleum, Naphtha und Naturgasen vorkommen (Krim, Kaukasus). Auch hier wird der Schlamm dadurch erzeugt, daß aufsteigende Gewässer, die ihren Auftrieb in diesem Fall immer dem Vorhandensein reichlicher Mengen von Methangasen verdanken, die durchwanderten tonigen Gesteine in einen zähen bis halbflüssigen Brei verwandeln, der in den Austrittskanälen der Gase immer höher emporgetrieben wird und schließlich an der Oberfläche überfließt. Er bildet hier kleine, kraterförmige Hügel von einigen Metern Durchmesser und Höhe, denen schließlich ausgedehnte, an Lavaströme erinnernde Schlammströme entfließen.

Wieder eine andere Art von Schlamm wird in tiefen, ruhigen Meeresbuchten oder in abgeschnürten Teilen des offenen Meeres, in sog. Lagunen erzeugt, wie z. B. der Schlamm der Limane des Schwarzen Meeres bei Odessa. Dieser Schlamm dürfte im wesentlichen in seiner Entstehung dem Faulschlamm gleichstehen, der in zahlreichen stehenden süßen Gewässern durch gleichzeitige Ablagerung absterbender pflanzlicher und tierischer Organismen mit anorganischem Material, wie Kalk, Ton und Sand, unter völligem Abschluß des Sauerstoffs der Luft erzeugt wird.

Zu den Mineralmooren besitzen die Mineralschlämme insofern verwandtschaftliche Beziehungen, als auch sie durch Einwirkung von Mineralquellen, besonders von solchen mit hoher Temperatur, auf humusarmen oder humusfreien, tonigen Boden entstehen können. Dann aber liegt die Grenze beider Bildungen nur noch bei der Menge des im Schlamm vorhandenen Humusgehaltes, so daß scharfe Grenzen beider Bildungen nicht vorhanden sind, vielmehr beide durch Übergänge in enger Beziehung zueinander stehen.

Abschnitt B.

Die Chemie der Gewässer, Moore und Mineralschlamme.

Kapitel I.

Das indifferente Wasser.

Von Prof. Dr. **Thiesing** (Berlin),
Mitglied der Kgl. Preuß. Landesanstalt für Wasserhygiene.

Indifferentes oder auch gemeines Wasser, das eins unserer wichtigsten Lebensbedürfnisse darstellt, ist nach der chemischen Auslegung Wasser, welches weder einen hohen Gehalt an gelösten Stoffen hat, noch gewisse seltener vorkommende Bestandteile in bestimmten Mengen enthält, noch eine wesentlich höhere als die mittlere Temperatur seiner Umgebung besitzt.

Als hoher Gehalt wird nach dem Deutschen Bäderbuch (1) mehr als 1 g gelöste feste Bestandteile in 1 kg Wasser angesehen, unter seltener vorkommenden Stoffen werden Lithium, Strontium, Baryum, Eisen, Mangan, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Arsen, Bor, Schwefel in Form von Hydrosulfid, Thiosulfat und Schwefelwasserstoff, und radioaktive Substanzen verstanden. Da sich der eine oder andere von ihnen, wenn auch oft nur in ganz geringen Mengen, in fast jedem Wasser vorfindet, kann für den Charakter des letzteren nur ihre Menge ausschlaggebend sein. Grünhut (2) hat Zahlenwerte für die einzelnen Bestandteile angegeben (vgl. Abschnitt B, Kapitel II S. 134 „Die Mineralwässer, Moore und Mineralschlamme") und als Grenze für die Temperatur 20° C vorgeschlagen. Nach seinem Vorschlage würde Wasser, das von gelösten festen Stoffen insgesamt weniger als 1 g/kg, von Strontium- oder Ferro- oder Ferri-Ionen weniger als 10 mg/kg, von Baryum- oder Brom-Ionen oder von meta-Borsäure weniger als 5 mg/kg, von Fluor-Ionen weniger als 2 mg/kg, von Hydroarsenat-Ionen weniger als 1,3 mg/kg, von Lithium- oder Jod-Ionen oder von meta-arseniger Säure oder Gesamtschwefel als Hydrosulfid-Ion, Thiosulfat-Ion und Schwefelwasserstoff weniger als 1 mg/kg, oder von freiem Kohlendioxyd weniger als 250 mg/kg, oder nicht wenigstens eine Temperatur von 20° C oder eine Radiumemanation von mindestens 3,5 Mache-Einheiten hat, im allgemeinen als indifferent anzusprechen sein. Auch bei einer alkalischen Beschaffenheit von nicht mehr als 4 mg/kg Äqui-

Anm. der Redaktion. Die Korrektur besorgte für den im Felde stehenden Verfasser freundschaftlicherweise Herr Dr. O. Kröhnke, Berlin-Zehlendorf.

halten würde ein Wasser, wenn nicht andere Merkmale für das Gegenteil sprechen, noch als indifferentes Wasser gelten müssen.

Diese Zahlen sind natürlich nur Annäherungswerte und können je nach den Umständen um ein Weniges über- oder unterschritten werden; eine scharfe Grenze läßt sich nicht ziehen. An gelösten Bestandteilen reiche, insbesondere harte Wässer bilden gewissermaßen die Übergangsstufe zwischen Mineralwasser und indifferentem Wasser. So zählen z. B. die einfachen kalten Quellen, die Akratopegen, die nach dem Deutschen Bäderbuch (3) den gewöhnlichen Brunnenwässern am nächsten stehen und auch schon von Glax (4) den gemeinen Süßwasserquellen gleichgestellt werden, im allgemeinen zum indifferenten Wasser, kommen aber, wenn ihr Gehalt an dem einen oder anderen der oben genannten Stoffe den angegebenen Grenzwert beinahe erreicht, den Mineralwässern schon sehr nahe. Man wird deshalb bei solchem Wasser unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Nebenumstände von Fall zu Fall zu entscheiden haben, zu welcher Art es gehört.

Vollständig chemisch reines, d. h. von gelösten Bestandteilen irgendwelcher Art durchaus freies Wasser kommt auf der Erde nicht vor. Der zum flüssigen Aggregatzustande sich verdichtende und als Meteorwasser auf die Erdoberfläche gelangende Wasserdampf belädt sich schon auf dem Wege dahin mit Stoffen, die in der Luft vorhanden sind. Nach dem Eintritt in den Boden nimmt das Wasser von den dort vorhandenen Bestandteilen die in ihm löslichen teilweise auf und reichert sich bei längerem Verbleiben im Boden allmählich mit ihnen an. Daher kommt es, daß Wasser, welches als Quelle von selbst zu Tage tritt, oder als Grundwasser künstlich gehoben wird, gewöhnlich reicher an gelösten Bestandteilen ist als Oberflächenwasser, das ohne zu versickern, auf der Erdoberfläche fließt, bis es wieder verdunstet und so den Kreislauf des Wassers in der Natur vollendet.

Meteorwasser ist je nach der Gegend, in der es niedergeht, in seiner Zusammensetzung verschieden. In großen Städten oder in Gegenden mit viel Industrie enthält es eine größere Menge verunreinigender Bestandteile als in unbewohnten Gegenden. Nachstehende von der Königlichen Landesanstalt für Wasserhygiene (5) zusammengestellte Übersicht 1 gibt die hauptsächlichsten dieser Stoffe zahlenmäßig an.

Übersicht 1. Zusammensetzung des Meteorwassers.
Meteorwasser enthält:

	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlendioxyd	nach
Gase	22,06%	61,40%	16,54%	E. Reichardt (1875)

	Regen	Schnee, Eis, Hagel	Tau oder Reif	Nebel	nach
Ammoniak	0,04—15,6 mg/l	0—10,34 mg/l	1,02—6,20 mg/l	2,56—137,85 mg/l	J. König (1893)
Salpetersäure (Ammoniumnitrit, bzw. -nitrat)	0,03—16,0 mg/l	0—4,00 mg/l	0,03—2,40 mg/l	0,50—1,85 mg/l	
Organischen Stickstoff	0,03—1,00 mg/l	—	—	—	
Wasserstoffsuperoxyd	Spuren	Spuren	—	—	F. Schöne (1894)

kann enthalten:

Kochsalz	im von der See kommenden Regen (bis 920 mg/l)	Engl. Flußkommission
Schweflige bzw. Schwefelsäure (frei und in Salzen)	im Nebel, Regen und Schnee von Städten und Industriegegenden	J. v. Schröder, R. Sendtner, W. J. Russell u. a.
Kalk, Eisen, Kohle	im Nebel und Regen von Städten und Industriegegenden	J. v. Schröder, W. J. Russell u. a.

Außer ihnen können auch seltenere Verunreinigungen der Atmosphäre: Arsen, Zink, Blei, nach J. Dewar (6) sogar Argon und Helium darin gelöst sein. J. Jaufmann (7) stellte fest, daß der Regen stets ein wenig radioaktiv ist, Schnee etwa 3 bis 5 mal mehr als Regen, auch Graupelkörner stärker als Regen, Gewitterregen am stärksten.

Nach 10- bis 14 jährigen Untersuchungen des Meteorwassers im Observatorium zu Montsouris in Frankreich durch A. Levy (8) enthielt Meteorwasser 1,85 mg/l Ammoniak und 0,71 mg/l Salpetersäure (N_2O_5).

In der Versuchsstation in Rothamster in England (9) ist als Resultat mehrjähriger Versuche ermittelt worden, daß sich der Gehalt des Meteorwassers an Ammoniak umgekehrt verhält wie die Menge der Niederschläge. Das wird so erklärt, daß die in der Luft vorhandenen Ammoniakmengen schon von den ersten Regenmengen absorbiert werden, daß also bei längerem Regen die nachfolgenden Wassermengen immer weniger Ammoniak in der Luft vorfinden. Die absolute Menge des Ammoniaks nimmt natürlich mit der Dauer des Regen- oder Schneefalls zu.

Der Ammoniakgehalt schwankt auch je nach der Art des Niederschlages. So fand A. Casali (10) in Bologna

im Regen	0,68 mg/l bis	14,28 mg/l
Schnee	2,80	9,35
Reif	27,3	54,4
Nebel	17,9	92,7

Daß in den Meteorwässern, die auf dem Lande fallen, sehr viel, unter Umständen 10 bis 20 mal weniger Stickstoffverbindungen enthalten sind als in denjenigen, die in der Stadt niedergehen, hat seinen Grund in den unterschiedlichen Zersetzungs- und Fäulnisvorgängen und den wechselnden Mengen von Rauchgasen. An Stellen, an denen weder solche Prozesse sich abspielen, noch auch Rauchgase erzeugt werden, wie z. B. auf Berggipfeln oder in den unbewohnten Niederschlagsgebieten von Talsperren, werden Salpetersäure und Ammoniak im Regen nicht oder doch nur selten und erstere dann gewöhnlich nur im Zusammenhang mit elektrischen Entladungen gefunden. Thiesing (11) konnte z. B. im wenig besiedelten Niederschlagsgebiete Rheinischer Talsperren im Regen oder Schnee nur zuweilen und vorzugsweise nach Gewittern Spuren davon feststellen.

Aus den Feuerungen stammt vermutlich auch der größere Teil der Chlorverbindungen, die bis zu etwa 2 mg/l Chlor im Mittel vom Meteorwasser aufgenommen werden. In der Nähe des Meeres, wo der Salzgehalt des Meerwassers eine Rolle spielt, sind diese Zahlen höher als im Binnenlande, im Sommer niedriger als im Winter. Auch in Industriegebieten können sie erheblich überschritten werden, so sind an Salzsäure in deutschen Industriegegenden schon 2,6—9,8 mg/l, in englischen sogar 15,9—30,4 mg/l vorgekommen.

Im allgemeinen gilt, wie bei den Stickstoffverbindungen der Satz, daß der geringeren Niederschlagsmenge der größere Chlorgehalt entspricht und daß mit der Niederschlagsmenge auch die absolute Chlormenge zunimmt.

Auch die Schwefelsäure und schweflige Säure, die im Meteorwasser enthalten sind, müssen vorwiegend als flüchtige Rückstände verbrannter Kohle angesehen werden. In industriereichen Gegenden hat man in Deutschland oft über 20 mg/l Schwefelsäure (davon den bei weitem größeren Teil zuweilen in freiem Zustande) im Regen gefunden, in England manchmal soviel, daß der Regen sauer reagierte, bis zu 70 und mehr mg/l. Wie stark Schwefelsäure und schweflige Säure vom Meteorwasser aufgenommen werden, zeigt das Verhalten liegenbleibenden Schnees, der nach Senndert (12)

beim Fallen	7—8 mg/l
nach 14 Tagen	61
18	62,2
24	91,8

enthielt, während Schnee, der 14 Tage vorher in einer Entfernung von 7 km von der Stadt gefallen war, nur 7,8 mg/l enthielt. Beim Liegenbleiben des Schnees verwandelt sich die schweflige Säure schon in wenigen Tagen allmählich in Schwefelsäure.

Aus diesen Angaben erhellt die tiefgreifende Wirkung, die äußere Einflüsse auf die Zusammensetzung des Wassers haben und die sich noch mehr geltend macht, wenn das Wasser mit dem Boden in Berührung kommt. Selbst wenn es oberirdisch abfließt, hat es hinreichend Gelegenheit, an der Bodenoberfläche befindliche lösliche Bestandteile aufzunehmen, insbesondere Produkte tierischer und pflanzlicher Zersetzung. Zu diesen gesellen sich noch die Abflüsse aus menschlichen Siedelungen und die Abwässer der Fabriken, welche die ursprüngliche Zusammensetzung des Oberflächenwassers stark verändern können, so daß z. B. ein Fluß in seinem Laufe zwischen Quelle und Mündung, hinsichtlich der chemischen Eigenschaften seines Wassers ein sehr wechselvolles Bild geben kann, wie Übersicht 2 einer Untersuchung der Elbe durch C. Weigelt und H. Mehring (13) erkennen läßt.

Übersicht 2. Zusammensetzung des Wassers der Elbe an verschiedenen Stellen und zu verschiedenen Zeiten.

Entnahmestelle	Datum	Abdampfrückstand mg/l	Chlor mg/l	Schwefelsäure (SO_4) mg/l	Kalk (CaO) mg/l	Härte D. G.
Oberhalb Dresden	1. IX. 04	253	21	33	69	10,5
„ „	26. IV. 05	110	8	17	26	5,3
„ Wittenberg	— X. 02	597	—	—	85	—
„ Magdeburg	5. IX. 04	1206	437	99	111	15,0
„ „	12. IX. 04	348	104	45	47	5,5
Unterhalb „	13. IV. 05	1046	378	93	103	12,0
Oberhalb Harburg	— IX. 04	1011	386	89	102	11,0
Unterhalb Hamburg	— IX. 04	962	373	87	104	16,8

Im allgemeinen sind die von den Gletschern und aus nicht kalkhaltigem Gebirge kommenden Bachwässer verhältnismäßig arm an gelösten Bestandteilen, deren Gesamtmenge gewöhnlich nur bis zu 50 mg/l beträgt. Auch Bäche, die im wesentlichen aus unbebauten Gebieten gespeist werden, weisen, selbst wenn sie vereinzelt

Zuflüsse von kleineren Wohnplätzen erhalten, einen niedrigen Abdampfrückstand auf. Das zeigt Übersicht 3 der durchschnittlichen Zusammensetzung des von Thiesing (14) untersuchten Lenneperbaches, eines Zuflusses der Eschbachtalsperre bei Remscheid.

Übersicht 3. Durchschnittliche Zusammensetzung des Wassers aus dem Lenneperbach bei Remscheid an der Mündung.

Im unfiltrierten Wasser:

Alkalität ccm $\frac{n}{10}$ Säure in 1 l			2,9
Suspendierte Stoffe	insgesamt	mg in 1 l	7,8
	Glühverlust	mg in 1 l	4,0
	Glührückstand	mg in 1 l	3,8
Kaliumpermanganatverbrauch		mg in 1 l	8,5
Sauerstoff-	gehalt	mg in 1 l	11,9
	fehlbetrag	mg in 1 l	0,4
	überschuß	mg in 1 l	0,7
	zehrung	mg in 1 l	0,9
Kohlensäure, freie		mg in 1 l	12,8

Im filtrierten Wasser:

Abdampfrückstand	Gesamt-	mg in 1 l	67,3
	Glühverlust	mg in 1 l	22,7
	Glührückstand	mg in 1 l	44,6
Chlor (Cl)		mg in 1 l	12,8
Schwefelsäure (SO_3)		mg in 1 l	10,8
Eisenoxydhydrat (Fe_2O_3)		mg in 1 l	0,2
Kalk (CaO)		mg in 1 l	12,1
Magnesia (MgO)		mg in 1 l	4,4
Gesamt-	Stickstoff	mg in 1 l	3,9
Ammoniak-	Stickstoff	mg in 1 l	Spuren
Nitrit-	Stickstoff	mg in 1 l	0
Nitrat	Stickstoff	mg in 1 l	Spuren
organischer	Stickstoff	mg in 1 l	2,9
Gesamt-	Härte, (deutsche Grade)		1,8
temporäre	Härte, (deutsche Grade)		0,8
permanente	Härte, (deutsche Grade)		1,0

Auf seinem weiteren Laufe reichert sich das Bachwasser mit löslichen Bestandteilen an und hat als Flußwasser unter normalen Verhältnissen und, wenn der Fluß nicht verunreinigt ist, nach Klut (15) annähernd nachstehende ungefähre chemische Zusammensetzung:

Abdampfrückstand	bis 200 mg/l
Permanganatverbrauch	20—40
Eisen	Spuren
Gesamtstickstoff	1—3
Gelöster Sauerstoff	4—8 ccm/l

In Flüssen, die nennenswerte Mengen von Abwässern aus Städten oder gewerblichen Betrieben erhalten, können die Zahlen nicht unbeträchtlich überschritten werden. Auch die Beschaffenheit und Größe des Einzugsgebietes, die Niederschlags- und die wasserwirtschaftlichen Verhältnisse üben einen Einfluß, ebenso die Jahreszeiten. Bei starker Trockenheit im Sommer ist das Wasser reicher, bei großen Niederschlägen, z. B. im Frühling zur Zeit der Schneeschmelze, ärmer an gelösten Bestand-

teilen als in der übrigen Zeit des Jahres. Ein Bild von diesen Schwankungen gibt nachstehende von C. Weigelt und H. Mehring (16) zusammengestellte Übersicht 4 betreffend Rhein und Neckar.

Durch andere Faktoren, wie z. B. Verdunstung des Wassers oder Ausscheidung von Salzen oder Gasen bei Temperaturänderungen oder Auswaschung löslicher Bestandteile aus dem Bodengestein kann die Wasserzusammensetzung ebenfalls Veränderungen erfahren. Mehr noch als das Flußwasser unterliegt diesen Einflüssen das Seewasser, weil es sich ersterem gegenüber in einem Zustande größerer Ruhe befindet, die eine nachhaltigere Einwirkung begünstigt.

Übersicht 4. Zusammensetzung des Rheins und des Neckars zu verschiedenen Jahreszeiten.

	Zeit	Undurchsichtigkeit cm	mg/l Kaliumpermanganatverbrauch $KMnO_4$	Suspendierte Stoffe bei 100° getrocknet	Suspendierte Stoffe geglüht	Trockenrückstand bei 110°	Glührückstand	Chlor (Cl)	[illegible]
Rhein 1½ km oberhalb der Neckarmündung	18. 8. 1904	22	—	8	5	175	117	8	94
dto.	31. 8. 1905	7	14	108	100	172	129	6	94
dto.	21. 10. 1905	15	12	38	34	221	154	7	112
dto. (Hochwasser)	14. 1. 1906	5	47	39	31	176	115	7	98
Rhein bei Leverkusen	6. 9. 1904	18	—	8	9	273	176	25	106
dto.	28. 8. 1905	11	9	27	22	210	165	17	96
dto. (Hochwasser)	15. 1. 1906	3	33	112	106	171	128	13	84
Neckar unterhalb Mannheim	16. 8. 1904	22	—	27	12	459	356	38	128
dto.	31. 8. 1905	6	15	52	64	290	168	14	122
dto.	21. 10. 1905	7	12	45	32	381	255	23	146
dto. (Hochwasser)	14. 1. 1906	2	40	171	157	222	138	12	90

Klut (17) gibt die ungefähre chemische Zusammensetzung des Wassers großer reiner Seen wie folgt an:

Abdampfrückstand	100—200 mg/l
Permanganatverbrauch	8—20
Eisen	Spuren
Gesamtstickstoff	0,2—2
Gelöster Sauerstoff	6—9 ccm/l

Daß diese Zahlen, die natürlich nur Annäherungswerte sein sollen, bezüglich des Abdampfrückstandes im allgemeinen zutreffend sind, beweist die Übersicht 5, die nach den in Muspratts (18) Handbuch der technischen Chemie wiedergegebenen Analysen von H. Bauer und H. Vogel, C. Schröter und O. Kirchner, Tingry, Meldenhauer, Straßner, Grahn, Emmerling und Klien zusammengestellt ist. Sie zeigt andrerseits, daß es Fälle gibt, in denen diese Werte teilweise weit überschritten werden; hinsichtlich des Eisens ist das fast durchweg der Fall.

Als sehr reines Seewasser ist das Wasser aus Talsperren anzusehen, für das oft ein hoher Gehalt an gelöstem freien Sauerstoff charakteristisch ist. Dasjenige der Eschbachtalsperre bei Remscheid hatte in den mittleren Schichten nahe der Sperrmauer nach Untersuchungen von Thiesing (19) die in Übersicht 6 wiedergegebene Zusammensetzung.

Übersicht 5. Abdampfrückstand und Eisengehalt verschiedener größerer und kleinerer Gebirgs- und Flachlandseen.

	Abdampfrückstand mg/l	Eisen mg/l
Genfer See	152,5	—
Bodensee	171,8	—
Züricher See	140,8	—
Starnberger See	148,5	0,19
Kochelsee	188,0	0,17
Badersee	158,8	0,90
Eibsee	129,9	0,61
Teufelssee b. Potsdam	226,0	1,0
Schulensee b. Kiel	368,0	11,0
Grabensee b. Oldenburg i. H.	1040,0	0,1
Wadangsee b. Allenstein	293,8	—
Masurische Seen b. Angerburg	165,5	—

Übersicht 6. Durchschnittliche Zusammensetzung des Wassers der mittleren Schichten der Eschbachtalsperre bei Remscheid nahe der Staumauer.

Im unfiltrierten Wasser:

Alkalität ccm $\frac{n}{10}$ Säure in 1 l		2,5
Suspendierte Stoffe: insgesamt	mg in 1 l	4,0
Suspendierte Stoffe: Glühverlust	mg in 1 l	1,8
Suspendierte Stoffe: Glührückstand	mg in 1 l	2,2
Kaliumpermanganatverbrauch	mg in 1 l	9,1
Sauerstoff-gehalt	mg in 1 l	12,0
Sauerstoff-fehlbetrag	mg in 1 l	0,7
Sauerstoff-überschuß	mg in 1 l	0,8
Sauerstoff-zehrung	mg in 1 l	1,1
Kohlensäure, freie		12,4

Im filtrierten Wasser:

Abdampfrückstand: Gesamt-		64,9
Abdampfrückstand: Glühverlust	mg in 1 l	24,5
Abdampfrückstand: Glührückstand	mg in 1 l	40,4
Chlor (Cl)	mg in 1 l	11,0
Schwefelsäure (SO_3)	mg in 1 l	8,1
Eisenoxydhydrat (Fe_2O_3)	mg in 1 l	0,2
Kalk (CaO)	mg in 1 l	19,3
Magnesia (MgO)	mg in 1 l	4,8
Gesamt-Stickstoff	mg in 1 l	2,5
Ammoniak-Stickstoff	mg in 1 l	0,2
Nitrit-Stickstoff	mg in 1 l	0
Nitrat-Stickstoff	mg in 1 l	Spuren
organischer Stickstoff		2,3
Gesamt-Härte (deutsche Grade)		1,7
temporäre Härte (deutsche Grade)		0,7
permanente Härte (deutsche Grade)		1,0

Weit größere Mengen an gelösten Bestandteilen können im Grundwasser enthalten sein, je nach dem geologischen Aufbau der Bodenschichten, denen es entstammt, und ihrem Gehalt an wasserlöslichen Stoffen. Die von der Königlichen Landesanstalt für Wasserhygiene (29) zusammengestellte Übersicht 7 bringt ausführliche Zahlen darüber.

Übersicht 7. Menge der gelösten Substanzen in Wässern aus verschiedenen geologischen Formationen.

Gestein*)	Abdampfrückstand	Kaliumpermanganatverbrauch	Kalk	Magnesia	Kali	Natron	Schwefelsäure	Chlor	Salpetersäure	Deutsche Härtegrade	nach
	mg in 1 Liter										
Buntsandstein, unterer	72,0	3,4	11,5	4,2	—	—	14,4	5,1	Spuren	1,7	J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel. 4. Auflage. 1904. II. pag. 1188
mittlerer	97,5	2,0	21,8	7,6	4,0	8,7	3,8	4,4	8,6	3,1	
oberer (Gips)	2421,0	3,6	842,0	101,2	—	—	1144,7	28,4	Spuren	98,4	
Muschelkalk, unterer	382,0	1,1	112,0	41,7	5,6	13,2	28,1	6,8	7,6	17,9	
Grauwacke	259,0	1,4	—	—	—	—	—	8,4	2,0		
Untere Steinkohle (flötzleerer Sandstein)	225,0	1,5	36,0	24,5		—	29,0	8,6	Spuren	11,1	
Rotliegendes	338,0	0,2	123,6	30,0	—	—	5,6	8,6	1,8	16,6	
Tonschiefer	120,0	—	50,4	7,3	—	—	24,0	2,6	0,6	6,1	E. Reichardt, Grundlag. z. Beurteil. des Trinkwassers. 1880. p. 88
Basalt	130,0	0,3	31,6	28,0	—	—	3,4	Spuren	—	6,7	
Granit	24,4	3,0	9,7	2,5		—	1,9	3,3	—	1,3	
Granit	70,0	0,8	30,8	3,1			7,4	1,2		4,3	

*) Sämtliche Proben waren frei von Ammoniak, salpetriger Säure und Eisenoxydul.

Grundwasser kann, wenn es freiwillig als Quelle zu Tage tritt, oft erheblich weniger lösliche Bestandteile führen, als wenn es in gleicher Bodenformation aus größeren Tiefen geschöpft ist, weil das Quellwasser in der Regel den Boden schneller durchfließt als das Tiefbrunnenwasser, das länger mit ihm in Berührung bleibt und so mehr Bestandteile zu lösen vermag. Das zeigen z. B. die von F. Fischer (21) nach zahlreichen Analysen englischer Quell- und Tiefbrunnenwässer entworfenen Übersichten 8 und 9.

Übersicht 8. Durchschnittliche Zusammensetzung von Quellwasser aus verschiedenen geologischen Formationen.

Anzahl der Analysen	Geologische Formation	1 Liter enthält mg						Härte	
		Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Ammoniak	Stickstoff als Nitrate und Nitrite	Chlor	Gesamtrückstand	Veränderliche	Gesamt
9	Granit und Gneis	0,42	0,08	0,01	1,0	16	59	0	2
15	Silur	0,51	0,14	0,01	1,7	18	121	1	5
22	Devon	0,54	0,12	0,01	7,6	38	251	3	9
22	Kohle	0,59	0,14	0,01	3,9	18	219	8	10
7	Dolomit	0,58	0,28	0,02	16,8	34	662	19	47
15	Roter Sandstein	0,65	0,17	0,01	3,3	21	287	8	15
7	Lias	0,72	0,19	0,03	4,6	24	504	17	24
45	Oolith	0,45	0,11	0,02	4,0	15	308	14	19
19	Grünsand, Wealden	0,52	0,12	0	3,2	29	301	10	16
36	Kreide	0,44	0,10	0,02	4,8	24	298	14	18
20	Sand, Kies	0,86	0,19	0,09	3,5	27	613	14	20

Übersicht 9. Durchschnittliche Zusammensetzung von Tiefbrunnenwasser aus verschiedenen geologischen Formationen.

Anzahl der Analysen	Geologische Formation	1 Liter enthält mg						Härte	
		Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Ammoniak	Stickstoff als Nitrate und Nitrite	Chlor	Gesamtrückstand	Veränderliche	Gesamt
7	Devon	0,68	0,12	0,05	2,5	27	325	7	13
9	Kohle	1,19	0,34	0,44	2,9	180	831	12	28
3	Dolomit	0,76	0,30	0	14,2	41	611	13	32
28	Roter Sandstein	0,36	0,11	0,09	5,1	29	306	5	14
2	Lias	1,46	0,25	0,01	8,8	44	701	17	24
5	Oolith	0,37	0,10	0,22	6,2	26	336	11	16
20	Grünsand, Wealden	0,68	0,14	0,16	1,9	23	452	13	27
66	Kreide	0,50	0,17	0,01	6,3	25	269	17	23
4	Sand	1,43	0,20	0,72	1,1	63	536	11	17

Übersicht 10. Chemische Zusammensetzung reinen Quellwassers.

Stadt	Geologische Herkunft	Abdampfrückstand	Kaliumpermanganatverbrauch	Eisenoxyd	Kalk	Magnesia	Chlor	Schwefelsäure	Salpetersäure	Deutsche Härtegrade	Nach
		mg in 1 Liter									
[illegible]	Bunter Sandstein	64,5	0,4	—	6,1	1,0	7,5	6,1		0,8	J. König, Chemie d. menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel. 4. Aufl. 1904. II p. 1404/05
Frankfurt a. M.	Basalt u. Sandstein	76,5	0,5		10,0	8,1	4,1	1,6	wenig	2,2	
Freiberg i. S.	Quellgebiet Fischborn u. Hoppenthal	160	0,4		8,7	3,1	5,2	8,5	2,4	1,9	
Gießen	Poröser Basalt	170,0	0,14	—	—	—	7,3		Spuren	5,9	
Göttingen	Muschelkalk	1088,0	8,2	—	—		10,0	—	Spuren	38,4	
Iserlohn	Lenneschiefer	110,0	9,5	2,7	18,0	3,6	—	13,0	—	4,2	
Metz	Doggerkalk	206,6	—	—	148,8	9,4	8,0	13,1	—	16,2	
Stuttgart	Keuper und Jura	465,0	1,4		158,7	—	14,1	16,1	10,0	24,6	
Quellen bei Langensalza (Durchschnittsanalyse)	Muschelkalk, Gips und Keuper	450	4	0,1	192	66	22	30	0 bis Spuren	24	Analyse d. Königl. Landesanstalt f. Wasserhygiene in Berlin-Dahlem.

Übersicht 11. Chemische Zusammensetzung des Grundwassers einiger deutscher Städte.

Stadt	Geologische Herkunft	Abdampfrückstand	Kaliumpermanganatverbrauch	Eisenoxydul	Kalk	Magnesia	Chlor	Schwefelsäure	Salpetersäure	Deutsche Härtegrade	nach
		mg in 1 Liter									
Aachen	Devonischer od. Eifelkalk	278,0	1,4	1,1	111,5	23,0	5,0	22,5	0	13,7	J. König Chemie d. menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel 4. Aufl. 1904 II p. 1901/05
Berlin	Nahe der Spree d. Tegeler u. Müggelsees	170,0	2,5	Spuren	44,9	—	19,0				
Biebrich	12 m tief	409,8	6,0	—	149,3	45,5	13,6	31,1	3,6	19,2	
Bielefeld	9 m tief, feiner Sand	100,0	2,8	—	38,6		8,6	Spuren			
Crefeld	10—21 m tief, Kies- u. Sandschichten	164,8	0,8		61,3	8,8	14,7	8,4	Spuren	6,1	
Erfurt	Keuper	439,0	3,4		140,6	31,9	13,7	150,3	wenig	18,5	
Leipzig	Diluvium	155,5	0,8	1,4	58,6	5,4	8,1	21,0	5,6	10,4	

Sehr lehrreich für die zwischen der Bodenformation und der Wasserbeschaffenheit bestehenden Beziehungen sind auch die von der **Königlichen Landesanstalt für Wasserhygiene** (22) zusammengestellten Übersichten 10 und 11, die gleichzeitig ein interessantes Bild von der mannigfaltigen chemischen Zusammensetzung des Grundwassers, das einerseits als reines Quellwasser freiwillig zu Tage tritt, andererseits künstlich gehoben wird, geben.

Bei Flachbrunnen, die nur wenige Meter tief sind, zeigt sich gewöhnlich der Einfluß der fast stets mehr oder weniger verunreinigten oberen Bodenschichten. Die in Übersicht 12 wiedergegebenen Analysen betreffen Wässer aus Dorpat, die C. Schmidt (23) sehr ausführlich untersucht hat. Die Wässer 1 und 2 entstammen devonischen Schichten und sind als reines Bodenfiltrat anzusehen, die Wässer III und IV dagegen enthalten die ausgelaugten Bestandteile des verunreinigten obern Stadtbodens. Die vier Zahlenreihen lassen in ihren augenfälligen Unterschieden die beiden verschiedenen Ursprungsstellen der Wässer sehr gut erkennen. Die aus dem Devon stammenden Wässer enthalten sehr viel weniger gelöste Bestandteile als die den Flachbrunnen entnommenen, von denen fast alle aufgeführten Bestandteile aus den oberen Bodenschichten in größeren Mengen aufgenommen wurden.

Übersicht 12. Zusammensetzung des Wassers aus vier Brunnen in der Stadt Dorpat.

Wasser aus Dorpat	I	II	III	IV
Brunnentiefe in Meter	28,65 (Bohrung)	12,80 (Bohrung)	3,35	3,05
Kohlensäure (CO_2)	240,7	229,0	741,3	871,5
Schwefelsäure (SO_3)	7,9	9,9	80,4	255,5
Chlor	8,0	4,7	329,6	690,8
Salpetersäure (N_2O_5)	3,7	7,8	707,5	816,2
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,6	0,6	14,2	28,7
Kieselsäure (SiO_2)	8,0	9,6	31,1	35,4
Kali (K_2O)	5,6	5,1	293,9	289,1
Natron (Na_2O)	5,8	4,4	231,9	447,6
Ammoniak (NH_3)	0,5	0,4	0,8	22,3
Kalk (CaO)	106,3	124,5	373,4	316,5
Magnesia (MgO)	28,6	38,1	282,1	208,5
Eisenoxydul (FeO)	0,5	0,4	0,2	2,4

Manche Bodenbestandteile werden mehr und leichter vom Wasser gelöst als andere. So beobachtet man z. B. im Grundwasser der norddeutschen Tiefebene oft einen größeren Gehalt an Eisen und Mangan (vgl. die von der **Königlichen Landesanstalt für Wasserhygiene** (24) aufgestellte Übersicht 13), die seiner äußeren Beschaffenheit, d. h. Farbe, Geruch und Klarheit, ein bestimmtes Gepräge geben können, indem sie das Wasser hell- bis dunkelgelb färben, ihm den charakteristischen Geruch nach Tinte verleihen, und bei Berührung mit der Luft und dem dadurch verursachten Übergang aus dem wirklich gelösten in den pseudogelösten, kolloidalen, und darauf in den ungelösten Zustand das Wasser trüben. Diese Trübung hält an, bis das fertiggebildete Eisenoxyd sich zu Boden gesenkt und alle sonstigen Trübungsteilchen mitgerissen hat. Durch Filtration läßt sich die Klärung so beschleunigen, daß das aus dem Boden gehobene, durch Brausen oder Rieseln über poröses Material (Koks, Ziegelstein, Lava usw.) mit der Luft in innige Berührung gebrachte und darauf durch Sand oder Kies filtrierte Grundwasser in ganz kurzer Zeit von dem zwar nicht

Übersicht 13. Chemische Zusammensetzung stark eisen- und manganhaltiger Grundwässer.

	Breslau mg/l	Finsterwalde mg/l	Glogau mg/l	Rustschuk (Bulgarien) mg/l	Schwargast mg/l	Stargard mg/l	Stettin mg/l
Chlor (Cl)	30—40	12	6—12	20—22	10—12	15	17,5
Kaliumpermanganatverbrauch ($KMnO_4$)	—	5	7—13	12	9—12	9	10—14
Schwefelsäure	—	—	2—44	5—10	70—75	19	—
Eisen (Fe_2O_3)	15—25	9—10	7—25	5—6	14—15	2,6	0,05—0,2
Mangan (Mn)	0,5—2	Spuren	0,5—6	3—4	1,5	Spuren	0,3—4
Gesamthärte (Deutsche Grade)	7—9	8—9	5—10	22	6—7	17—19	20—45
Vorübergehende Härte (Deutsche Grade)	—	7—8	2,5—7	22	2—3	12—14	10—25

gesundheitsschädlichen, aber doch für die wirtschaftliche Verwendung außerordentlich störenden Eisen und Mangan (Niederschläge in Badewannen, gelbe Flecke in der Wäsche) befreit werden kann.

Auch durch andere chemische Vorgänge kann die Klarheit des Wassers beeinträchtigt werden, z. B. dadurch, daß Bikarbonate sich in unlösliche Karbonate umsetzen.

Auf der chemischen Zusammensetzung beruhende Färbung des Grundwassers kommt öfter vor. Chemisch reines Wasser ist in mehrere Meter tiefen Schichten von blauer Farbe, die durch selektive Absorption der Spektralfarben des weißen Lichtes hervorgerufen wird. Je reiner ein Wasser seiner chemischen Zusammensetzung nach ist, desto mehr wird seine Eigenfarbe sich dem Blau nähern, je mehr färbende Stoffe es enthält, desto mehr wird sich die Farbe verändern. Humusbestandteile z. B. geben dem Wasser in dicken Schichten eine gelbe bis braune Färbung, die mit dem natürlichen Blau des Wassers grünlich gelbe oder rein grünliche Töne ergeben kann.

Die Färbung des Wassers schwindet mit Beseitigung der sie hervorrufenden Stoffe, die vielfach durch Lüftung mit nachfolgender Filtration (Eisen und Mangan) in hartnäckigen Fällen (Humussubstanzen) aber nur durch Behandlung mit chemischen Zuschlägen erreicht wird.

Ein etwaiger Geruch des Wassers, das in reinem Zustande geruchlos ist, hängt nicht selten mit den in ihm enthaltenen gelösten Bestandteilen zusammen. Z. B. tritt außer dem erwähnten Tintengeruch in eisenhaltigen Wässern mitunter derjenige nach Schwefelwasserstoff auf, hervorgerufen durch Umsetzung des im Boden befindlichen Schwefeleisens mit der Kohlensäure des Wassers. Abgestorbene Vegetation oder ähnliche Auslaugungsprodukte des Bodens verleihen dem Wasser zuweilen einen dumpfig-modrigen, Humussubstanzen in größeren Mengen einen ausgeprägt moorigen Geruch.

Durch kräftige Belüftung des Wassers in Brausen oder Rieseln, bei der die riechenden Stoffe verjagt oder in nicht riechende umgewandelt werden, läßt sich der Geruch meistenteils leicht beseitigen.

Der Geschmack des indifferenten Wassers kann ebenfalls von seiner chemischen Zusammensetzung abhängig sein. Wasser mit hohem Abdampfrückstand hat vielfach einen eigentümlichen Geschmack, den man als „hart" bezeichnet, Wasser mit sehr niedrigem Abdampfrückstand schmeckt weich und fade. Das gleiche ist der Fall mit Wasser, das keinerlei freie Gase oder Gasgemische wie Kohlensäure oder Luft enthält, wogegen Wasser mit viel Sauerstoff und reichlichen Mengen Kohlensäure (bei richtiger Temperatur) einen angenehm erfrischenden Geschmack aufweisen.

Oberflächenwasser pflegt naturgemäß viel größere Beeinflussungen seiner äußeren Beschaffenheit durch gelöste Stoffe zu erfahren als das Grundwasser, weil es oft in ausgedehntem Maße mit färbenden, riechenden oder schmeckenden Stoffen, wie städtischen Abwässern, Leuchtgas, Petroleum, chemischen Abfällen usw. in Berührung kommt.

Die Temperatur des Wassers, die in reinem, aus entsprechender Tiefe geschöpften Grundwasser das ganze Jahr hindurch ziemlich gleichmäßig etwa 9—11° C beträgt, bei Oberflächenwasser dagegen je nach der Jahreszeit zwischen 0 und 20 und mehr Graden Celsius schwanken kann, wird durch seine chemische Zusammensetzung im allgemeinen nicht beeinflußt.

Die Reaktion des indifferenten Wassers gegen Lackmuspapier und gegen Rosolsäure ist meistens schwach alkalisch infolge seines Gehaltes an Bikarbonaten des Kalziums und Magnesiums. Nur beim Vorhandensein nennenswerter Mengen freier Kohlensäure oder auch Huminsäure bzw. Humussubstanzen oder gar Mineralsäure reagiert es sauer. Solches Wasser greift nicht nur das Metall der Leitungen und als Kesselspeisewasser dasjenige der Dampfkessel, sondern auch Mauerwerk, Mörtel, Beton usw. an.

Kalk und Magnesia in größeren Mengen verleihen dem Wasser Eigenschaften, auf Grund deren man es als hart zu bezeichnen pflegt. Man mißt die Härte bei uns nach deutschen Graden (D. G.), deren jeder 10 mg CaO oder die äquivalente Menge MgO in 1 Liter Wasser bedeutet und bezeichnet im allgemeinen Wasser

von 0— 4	D. G. als	sehr weich
4— 8		weich
8—12		mittelhart
12—18		ziemlich hart
18—30		hart
mehr als 30		sehr hart.

Diejenige Härte, die durch Karbonate bzw. Bikarbonate bedingt wird, nennt man, weil sie beim Kochen des Wassers verschwindet, vorübergehende oder temporäre, diejenige, die auf Nitrate, Sulfate, Silikate und Chloride des Kalziums und Magnesiums zurückzuführen ist, bleibende oder permanente Härte. Wissenschaftlich richtiger ist es für erste die Bezeichnung „Karbonathärte" und für letztere „Mineralsäurehärte" zu benutzen, wie neuerdings Klut (25) wieder vorschlägt.

Harte, insbesondere gipshaltige Wässer scheiden beim Erhitzen den Kalk allmählich aus und bilden so an den Wandungen der Dampfkessel den gefürchteten Kesselstein. Bei hoher Karbonathärte finden solche Ausscheidungen schon in der Kälte statt und führen dann zu Ansätzen in den Leitungsrohren, die den Querschnitt derselben bedenklich verengern, sie andererseits aber auch (namentlich Bleirohre) vor den Angriffen durch luft- und kohlensäurehaltiges Wasser schützen können.

Von diesen beiden Gasen werden nicht unbeträchtliche Mengen vom Wasser gelöst. An Luftsauerstoff löst es nach L. W. Winkler (26) z. B. bei

25° C	8,26 mg/l
20	9,09
15	10,06
10	11,28
5	12,73
0	14,56

Die Lösungsmengen der freien Kohlensäure betragen nach Landolt-Bornstein (27) bei

15° C	1971 mg/l
12	2166
10	2319
8	2484
4	2872
0	3347

Die im Wasser gelöste Kohlensäure bildet aus dem Schwefeleisen des Bodens Schwefelwasserstoff und Wasserstoff, die beide die im Boden vorhandenen Nitrate kräftig zu Nitriten und Ammoniak reduzieren. In solchem Falle ist weder Schwefelwasserstoff noch salpetrige Säure oder Ammoniak ein sicheres Anzeichen für eine Verunreinigung des Wassers durch menschliche oder tierische Auswurfstoffe, die im allgemeinen durch diese Stickstoffverbindungen ebenso wie durch Chlor, sofern sich dessen Vorhandensein nicht zwanglos aus der geologischen Formation des Bodens erklärt, angedeutet werden.

In gleicher Weise läßt auch der durch den Kaliumpermanganatverbrauch ausgedrückte Gehalt des Wassers an organischen Substanzen nicht immer einen unzweideutigen Schluß auf derartige Verunreinigungen zu. Für gewöhnlich wird ein hoher Permanganatverbrauch ein Wasser in dieser Hinsicht verdächtig machen, aber in diesen Fällen, insbesondere in Wässern aus der norddeutschen Tiefebene, kann er ebensowohl von den oft in großer Menge in ihnen enthaltenen Humussubstanzen herrühren.

Aus Allem, was über die Chemie des indifferenten Wassers bekannt ist, geht hervor, daß es eine sozusagen „normale" Zusammensetzung desselben nicht gibt, daß vielmehr je nach seiner Ursprungsstelle nicht unerhebliche Schwankungen vorkommen. Will man trotzdem Zahlen angeben, oberhalb deren sich die Zusammensetzung eines reinen Wassers für bestimmte Verwendungszwecke nicht bewegen soll, sogenannte „Grenzzahlen", so muß es mit der größten Vorsicht und unter sorgfältiger Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Verhältnisse geschehen. Wenn man die Erfahrungstatsache im Auge behält, daß der durchschnittliche Gehalt eines guten Brunnenwassers, das für Trink- und Wirtschaftszwecke Verwendung finden soll, den durchschnittlichen Gehalt des natürlichen, nicht verunreinigten Wassers derselben Gegend und derselben Bodenformation nicht wesentlich überschreiten soll (J. König 28), können nach Klut (29) etwa folgende Angaben als Anhaltspunkte für die Beurteilung eines für Trink- und Wirtschaftszwecke bestimmten Wassers dienen:

Reaktion gegen Lackmuspapier und Rosolsäurelösung	schwach alkalisch
Abdampfrückstand	unter 500 mg/l
Salpetersäure (N_2O_5)	20
Chlor (Cl)	30
Schwefelsäure (SO_3)	80
Kaliumpermanganatverbrauch	12
Gesamthärte	18 D. G.
Phosphorsäure	Spuren

Salpetrige Säure ist nicht nachweisbar, außer etwa bei der Enteisenung, bei der sie vorübergehend durch Oxydation des Ammoniaks, das in eisenhaltigen Wässern bis zu 1 mg/l vorkommt, entsteht. Von Wässern mit weniger als 7 D. G. Karbonathärte sind Angriffe auf Bleiröhren zu fürchten, von Wässern, die gegen Lackmus und Rosolsäure sauer reagieren, solche auf Metallrohre überhaupt. Das gleiche ist der Fall, wenn weiches Wasser mehr als 4—5 ccm/l gelösten Sauerstoff enthält.

Wässer, die zum Kesselspeisen Verwendung finden, sollten nach Klut (30) etwa folgendermaßen zusammengesetzt sein:

Reaktion gegen Lackmuspapier	schwach alkalisch
Abdampfrückstand	unter 200—300 mg/l
Salpetersäure (N_2O_5)	100
Ammoniak (NH_3)	1
Chlor (Cl)	200
Schwefelsäure (SO_3)	20—30
Kaliumpermanganatverbrauch	60
Kieselsäure	15
Gesamthärte	6—12 D. G.
Bleibende Härte	2—3
Luftsauerstoff	möglichst wenig
Schwefelwasserstoff, freie Säuren, Öl, Fett, Teer, Chlormagnesium, Zucker usw.	höchstens Spuren

Für die zuverlässige Ermittlung der Wasserzusammensetzung ist eine sorgfältige Untersuchung nach bestimmten, vereinbarten Verfahren und für diese wieder eine sachverständige Probenahme unerläßliche Bedingung. U. a. hat Thiesing (31) darauf hingewiesen, daß es im allgemeinen wichtiger ist, die Probenahmestelle und ihre Umgebung genau in Augenschein zu nehmen und das Verhalten der Probe bei der Entnahme zu beobachten als umfangreiche Untersuchungen vorzunehmen. Immerhin kann es sich empfehlen, einzelne Prüfungen und Untersuchungen gleich am Orte der Probenahme auszuführen oder doch einzuleiten. Die dafür gebräuchlichsten und empfehlenswertesten Methoden hat Klut (32) sehr eingehend beschrieben, über die Untersuchung des Wassers überhaupt geben die einschlägigen Lehr- und Handbücher (Tiemann-Gärtner (33), Muspratt (34), K. B. Lehmann (35) u. a.) ausführliche Auskunft.

Schriftennachweis.

1. Deutsches Bäderbuch, Leipzig 1907, S. LXVI und LXVII.
2. Was ist ein Mineralwasser? Zeitschrift für Balneologie, Klimatologie und Kurort-Hygiene. IV. Jahrgang 1911/12, S. 470.
3. Vgl. (1).
4. Lehrbuch der Balneotherapie, 1897, 1. 6.
5. Günther, Wasser und Wasserversorgung. Real-Enzyklopädie der gesamten Heilkunde. 4. Aufl. S. 416.
6. Compt. rend. **139**, 421.
7. Nat. Rund. **1905**, 377.
8. Compt. rend. **113**, 804.
9. Agr.-chem. Jahresber. **1882**, S. 70 und **1884**, S. 25.
10. Staz. sperim. agrar. ital. **1901**, S. 883.

11. Chemische und physikalische Untersuchungen an Talsperren, insbesondere der Eschbachtalsperre bei Remscheid. Mitteil. a. d. Königlichen Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung, Heft 15, 1911, S. 79.
12. Bayer. Industrie- und Gewerbeblatt, 1887, S. 67.
13. Die Schwankungen im Gehalt der Begleitstoffe unserer natürlichen Gewässer. Chem. Industrie, 1903, S. 489.
14. Vgl. (11) S. 108.
15. Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Berlin 1911, S. 131.
16. Chem. Industrie 21, S. 472.
17. Vgl. (15).
18. Muspratts theoretische, praktische und analytische Chemie usw. 4. Auflage, Braunschweig 1913, XI. Bd., Sp. 215—220.
19. Vgl. (11) S. 183.
20. Vgl. (5) S. 414.
21. Das Wasser. Leipzig 1914, S. 6.
22. Vgl. (5) S. 415.
23. Die Wasserversorgung Dorpats, eine hydrologische Untersuchung. Dorpat 1863. — Auch im Archiv f. Naturk. Liv-, Est- und Kurlands. Dorpat 1864.
24. Vgl. (5) S. 422.
25. Vgl. (15) S. 47.
26. Lunge und Berl, chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bd. 2, 6. Aufl., Berlin 1910, S. 283.
27. Physikalisch-chemische Tabellen. 3. Aufl., Bd. I, Berlin 1905, S. 223 und 601.
28. Die Verunreinigung der Gewässer, 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1899, S. 56.
29. Vgl. (15) S. 127/29.
30. Vgl. (15) S. 129/30.
31. Vgl. (11) S. 62/65.
32. Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. 2. Aufl., Berlin 1911, 3. Aufl. in Bearbeitung.
33. Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. 4. Aufl., Braunschweig 1895.
34. Theoretische, praktische und analytische Chemie. 4. Aufl., Braunschweig 1914.
35. Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl., Wiesbaden 1903.

Kapitel II.

Die Mineralwässer, Moore und Mineralschlamme.

Von Prof. Dr. E. Hintz und Dr. L. Grünhut (Wiesbaden).

1. Die Theorie der Lösungen.

a) Elektrolytische Dissoziation.

Die Mineralquellen sind wäßrige Lösungen, insbesondere anorganischer Salze und Gase. Mit diesem Satz glauben wir, unbeschadet der weiter unten folgenden näheren Begriffsbestimmung, unsere Erörterungen einleiten zu sollen. Erkennt man ihn als richtig an, so ergibt sich, daß die Mineralquellen in ihren physikalischen und chemischen Beziehungen von jenen Gesetzen beherrscht werden, die für die wäßrigen Lösungen als zutreffend erkannt worden sind, und daß man für die Deutung ihres gesamten Verhaltens von den Grundanschauungen ausgehen muß, die in der Theorie der Lösungen zusammengefaßt sind.

Von jenen Gesetzen bzw. von dieser Theorie muß also zunächst einleitend gesprochen werden. Wir können uns dabei, dem Zwecke dieses Buches entsprechend, mit einer Darstellung der gesicherten Ergebnisse begnügen, ohne im einzelnen den Weg aufzuzeigen, auf dem man zu ihnen gelangt ist, und ohne mit ausführlichen mathematischen Entwicklungen den Gang unserer Schilderung zu beschweren.

Wenn ein Stoff in einem Lösungsmittel aufgelöst wird, so bestehen vier Möglichkeiten. Die Molekeln des Stoffes gehen entweder unverändert in die Lösung ein („einfache Lösung"), oder sie erfahren zu einem erheblichen Anteil eine gesetzmäßige Spaltung in Molekelfragmente („Dissoziation"), oder sie vereinigen sich zu Doppelmolekeln oder noch größeren Komplexen („Assoziation"), oder endlich sie vereinigen sich direkt mit Anteilen des Lösungsmittels zu neuartigen Gebilden („Solvatbildung"). Alle vier Vorgänge werden in der Tat beobachtet, häufig treten sie auch alle vier nebeneinander in derselben Lösung auf. Das trifft insbesondere auch auf wäßrige Lösungen zu; bei ihnen herrscht aber — sofern es sich um nicht allzu hohe Konzentrationen handelt — in der Regel einer der beiden erstgenannten Vorgänge stark über alle übrigen vor. Assoziation und Solvatbildung dagegen — welch letztere man übrigens bei wäßrigen Lösungen mit dem engeren Namen „Hydratbildung" belegt — treten in verdünnten Lösungen häufig derart zurück, daß sie praktisch vernachlässigt werden können, und daß man ausschließlich unter Berücksichtigung des einfach gelösten Anteils einerseits und des dissoziierten Anteils andrerseits ein ausreichend richtiges Bild von dem Zustand der Lösung gewinnt.

Alle Stoffe, die nicht zu den Klassen der Säuren, Basen und Salze gehören, also eine große Anzahl der organischen Stoffe — vor allem Zuckerarten und Eiweißkörper — sind in dünnen wäßrigen Lösungen so gut wie ausschließlich im einfach gelösten Zustande vorhanden. Allenfalls kommt vielleicht noch Hydratbildung in Betracht; Dissoziation hingegen ist praktisch vollständig ausgeschlossen. Umgekehrt spielt diese letztere bei den Säuren, Basen und Salzen die maßgebende Rolle, und zwar sowohl bei denen der anorganischen als auch der organischen Reihe, und wir kennen Lösungen solcher Stoffe, in denen die Dissoziation praktisch vollständig ist, d. h. — bis auf zu vernachlässigende Spuren — die ganze Menge des vorhandenen Stoffes einbegreift.

b) Die Ionen.

Welches sind nun die Bruchstücke, in welche die Molekeln bei der Dissoziation zerfallen, und wie groß ist von Fall zu Fall der Anteil des gelösten Stoffes, der von diesem Vorgang ergriffen ist? Wir beantworten zunächst die erste Frage! Alle Metallsalze zerfallen derart, daß als das eine Bruchstück das Metall und als das andere Bruchstück der ganze sonstige Rest der Salzmolekel, der sogenannte Säurerest, auftritt. Also Natriumchlorid ($NaCl$) ist in wäßriger Lösung in $Na^{\cdot}$ und Cl' zerfallen[1], Natriumsulfat (Na_2SO_4) in $2\,Na^{\cdot}$ und SO_4'', Cuprichlorid ($CuCl_2$) in $Cu^{\cdot\cdot}$ und $2\,Cl'$, Cuprisulfat ($CuSO_4$) in $Cu^{\cdot\cdot}$ und SO_4''. Ebenso verhalten sich die Salze der basischen Radikale, der anorganischen, wie z. B. des Ammoniums, oder der organischen, wie z. B. der Alkylammoniumbasen; bei ihnen ist das Radikal das eine und wiederum der Säurerest das andere Bruchstück. Die Ammoniumsalzlösungen beispielsweise enthalten Ammonium $NH_4^{\cdot}$ als das eine und den Säurerest als das andere Molekelbruchstück; NH_4Cl zerfällt in $NH_4^{\cdot}$ und Cl', $(NH_4)_2SO_4$ in $2\,NH_4^{\cdot}$ und SO_4''.

Ganz entsprechend ist das Verhalten der Säuren und der Basen. Die Zerfallsprodukte der freien Säuren sind einmal Wasserstoff und zum anderen der Säurerest, der mit jenem die Säuremolekel bildete. Aus Salzsäure (HCl) geht also hervor: $H^{\cdot} + Cl'$, aus Salpetersäure (HNO_3): $H^{\cdot} + NO_3'$, aus Essigsäure ($CH_3.COOH$): $H^{\cdot} + CH_3.COO'$. Die freien Basen, die ja Verbindungen von Metallen oder Radikalen mit Hydroxyl (OH) sind, liefern als Zerfallsbruchstücke einerseits das Metall bzw. das Radikal und zum anderen Hydroxyl. Natriumhydroxyd ($NaOH$) gibt demnach $Na^{\cdot} + OH'$, Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$ gibt $Ba^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$ und Ammoniumhydroxyd $NH_4(OH)$: $NH_4^{\cdot} + OH'$.

Die vorstehenden Mitteilungen bedürfen noch einer zweifachen Ergänzung. Zunächst mit Beziehung auf die übliche Formulierung des chemischen Vorgangs! Man drückt denselben nicht, wie das sonst, bei anders gearteten Reaktionen, geschieht, durch eine Gleichung aus, schreibt also z. B. im letzten Falle nicht

$$NH_4(OH) = NH_4^{\cdot} + OH'.$$

Man vermeidet vielmehr das Gleichheitszeichen zwischen den beiderseitigen Gliedern des Reaktionsvorganges, weil ein solches auf einen vollständigen Ausgleich, also auf einen vollständigen Übergang des Gliedes der linken Seite in diejenigen der rechten Seite hindeuten würde. Ein solcher findet in Wirklichkeit nicht statt; es geht nur ein, von Fall zu Fall wechselnder, Teil der vorhandenen Molekeln in Molekelbruch-

[1] Über die Bedeutung der diesen Symbolen angefügten Punkte und Striche siehe weiter unten (S. 137).

stücke über. Um das auszudrücken, verbindet man die beiderlei Glieder durch zwei entgegengesetzt gerichtete Pfeile, schreibt also

$$NH_4(OH) \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

Das soll bedeuten, daß nicht nur Ammoniumhydroxyd im Sinne des oberen Pfeiles in die Molekelbruchstücke $NH_4^{\cdot}$ und OH' zerfällt, sondern daß ferner die entstehenden Molekelbruchstücke sich wenigstens teilweise rückläufig — im Sinne des unteren Pfeiles — zu ungespaltenen Molekeln wiedervereinigen. Bei der Dissoziation haben wir es also im allgemeinen mit einer „umkehrbaren" Reaktion zu tun, die zur Herausbildung eines Gleichgewichtzustandes führt, der erreicht ist, wenn der Zerfall der Molekeln einerseits und ihre Rückbildung aus den Zerfallsprodukten anderseits einander gerade die Wage halten.

Die zweite Ergänzung gilt der näheren Erkenntnis des Dissoziationsvorganges bei gewissen Stoffgruppen. Wenn wir z. B. oben gesagt hatten, die freien Säuren zerfallen in Säurerest und Wasserstoff, so gilt das in aller Strenge nur für die einbasischen Säuren, beispielsweise Salzsäure oder Salpetersäure. Für diese ist der Vorgang in der Tat durch die Formeln

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$$
$$HNO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + NO_3'$$

auszudrücken. Wollte man auch für die mehrbasischen Säuren, d. h. für diejenigen, deren Molekeln je mehr als ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthalten, eine gleichartige Formulierung wählen, so wäre das geeignet, völlig unzutreffende Vorstellungen zu erwecken. Die Schwefelsäure z. B. ist zweibasisch, ihre Dissoziation kann nicht durch

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_4''$$

dargestellt werden. Sie erfolgt vielmehr stufenweise, derart, daß zunächst der Zerfall

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4'$$

eintritt, und daß ein Teil der entstandenen Molekelbruchstücke HSO_4' weiter zerfällt nach

$$HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''.$$

Eine solche stufenweise Dissoziation findet sich bei allen mehrbasischen Säuren, z. B. bei der zweibasischen Kohlensäure (H_2CO_3) nach

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$$

und

$$HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3'',$$

bei der zweibasischen meta-Kieselsäure (H_2SiO_3) nach

$$H_2SiO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSiO_3'$$

und

$$HSiO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + SiO_3''.$$

Entsprechendes gilt für die sauren Salze der mehrbasischen Säuren, d. h. für jene Salze, wie z. B. Natriumhydrokarbonat $NaHCO_3$, deren Molekeln noch ersetzbare Wasserstoffatome enthalten. Bei ihnen wird nicht ohne weiteres der Säurerest im engeren Sinne abgespalten, sondern zunächst bleibt der Wasserstoff am Säurerest haften, und nur ein Teil dieses „sauren" Säurerestes wird dann unter Abtrennung des Wasserstoffes endgültig aufgeteilt. Beim Natriumhydrokarbonat haben wir also die beiden Dissoziationsstufen

$$NaHCO_3 \rightleftarrows Na^{\cdot} + HCO_3'$$

und

$$HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3''.$$

In nahezu allen Fällen, die den bisher erörterten Beispielen entsprechen, waltet die erste Dissoziationsstufe ganz wesentlich vor, und nur ein sehr kleiner Anteil ist es, der auch der zweiten Dissoziationsstufe anheimfällt. Es ist also in der Hauptsache

jeweils die erste Formel, die das Bild des Vorganges beherrscht und die zweite Reaktion spielt meistens nur eine untergeordnete Rolle.

Anders ist das bei den Neutralsalzen der mehrbasischen Säuren. Natriumkarbonat (Na_2CO_3) zerfällt, streng genommen, nicht nach

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + CO_3'',$$

sondern auch hier handelt es sich um zwei Dissoziationsstufen:

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows Na^{\cdot} + NaCO_3'$$

und

$$NaCO_3' \rightleftarrows Na^{\cdot} + CO_3''$$

Praktisch wird hier aber, und nahezu in allen gleichartigen Fällen, fast die ganze Menge, die nach der ersten Stufe abgebaut wurde, auch den Zerfall im Sinne der zweiten erleiden, so daß schließlich nur wenig von den Reaktionsprodukten der ersteren zurückbleibt und das Bild des Gesamtvorganges in seinen Hauptzügen mit großer Annäherung dennoch meistens zusammenfassend durch Formeln von der Art

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + CO_3''$$

dargestellt werden kann.

Unsere Erörterungen führen zu dem Ergebnis, daß Salze, Säuren und Basen in wäßriger Lösung praktisch in zweierlei heterogene Bruchstücke zerfallen, deren eines jeweils das Metall, bzw. das Radikal, bzw. der Wasserstoff, und deren anderes ein Säurerest bzw. das Hydroxyl ist. Der Neuling auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, der zum erstenmal von diesen Feststellungen hört, wird ihnen zunächst ein lebhaftes Kopfschütteln entgegenbringen. In den wäßrigen Lösungen sollen wirklich — so wird er fragen — die Säurereste, die Metalle zugegen sein? Die Natriumchloridlösung soll Chlor enthalten, und doch zeigt sie weder den atembeklemmenden Geruch noch die bleichenden Wirkungen des freien Chlors. Und Natrium soll in ihr zugegen sein, das doch in Wasser gar nicht beständig ist, sich vielmehr mit ihm, wie ein bekannter chemischer Elementarversuch lehrt, unter lebhafter Reaktion und unter Wasserstoffentwicklung zu Natriumhydroxyd umsetzt. Von der Cuprisulfatlösung behaupteten wir, sie enthielte Kupfer; wie kann das sein, da Kupfer in Wasser gar nicht löslich ist. Kurzum, soviel Behauptungen wir aufstellten, soviel scheinbar begründete Widersprüche fordern sie heraus.

Und doch ist die Lösung dieser Widersprüche verhältnismäßig einfach! Metalle, Radikale, Wasserstoff, Säurereste, Hydroxyl, sie alle sind nicht in dem gewöhnlichen elementaren bzw. molekularen Zustande in den wäßrigen Lösungen zugegen, in dem wir sie sonst kennen, und auf den sich die in den Lehrbüchern der Chemie aufgezählten Eigenschaften beziehen. Vielmehr sind alle die genannten Molekelbruchstücke durch den Besitz einer ganz bestimmten elektrischen Ladung ausgezeichnet und dadurch von den gewöhnlichen Stoffen gleichen Namens unterschieden. Wir nennen diese elektrisch geladenen Molekelbruchstücke Ionen und teilen sie, je nach dem Vorzeichen ihrer elektrischen Ladung, ein in die positiv geladenen Kationen und die negativ geladenen Anionen. Metalle, basische Radikale (wie NH_4) und Wasserstoff haben, sofern sie als Molekelbruchstücke in wäßrigen Lösungen enthalten sind, positive Ladung, sind also Kationen; Säurereste und Hydroxyl haben negative Ladung, sind also Anionen.

Man ist übereingekommen, den Unterschied zwischen dem Ionenzustand und dem gewöhnlichen Zustand der Stoffe durch ein Merkmal am chemischen Symbol zu kennzeichnen. Man fügt den Symbolen der Kationen — gewissermaßen als Exponenten — Punkte, denjenigen der Anionen Striche hinzu, und die Zahl dieser Punkte und Striche entspricht der chemischen Wertigkeit des Ions. Es bedeutet

also Na (ohne Punkt) das Symbol des Natriumelements und $Na^{\cdot}$ dasjenige des Natrium-Ions. $NH_4^{\cdot}$ ist Ammonium-Ion, $Ca^{\cdot\cdot}$ Calcium-Ion; $Fe^{\cdot\cdot}$ ist das Symbol des zweiwertigen Eisen-Ions, also des Ferro-Ions, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ dasjenige des dreiwertigen Eisen-Ions, des Ferri-Ions. $H^{\cdot}$ ist Wasserstoff-Ion, Cl' Chlor-Ion, SO_4'' Sulfat-Ion, OH' Hydroxyl-Ion.

Der Besitz derartiger elektrischer Ladungen bedingt eine tiefgreifende Verschiedenheit zwischen den Ionen und den mit ihnen gleichnamigen gewöhnlichen Stoffen. Chlor-Ion und Chlor, Natrium-Ion und Natrium, Cupri-Ion und Kupfer sind durchaus heterogen, und mit dieser Feststellung verschwinden die Schwierigkeiten, die sich vorhin, auf den ersten Anblick, der Annahme von Molekülbruchstücken in den wäßrigen Lösungen entgegenzustellen schienen. Nehmen wir aber den Ionen ihre Ladung weg, so gehen sie in den gleichnamigen gewöhnlichen Stoff über und nun treten sofort auch die normalen Eigenschaften jener Stoffe auf: Chlor-Ion wird zu Chlor mit all seinen zerstörenden Eigenschaften, Natrium-Ion geht in das Wasser zersetzende Natrium über, Cupri-Ion scheidet sich als Kupfer unlöslich aus, usw.

Diese Tatsache wird durch folgenden Versuch erwiesen. Bringt man in einen Glastrog eine Natriumchloridlösung und hängt in diese zwei Platinelektroden ein, die mit den beiden Polen einer Elektrizitätsquelle von ausreichender Spannung verbunden sind, so wird jede Elektrode die Ionen, welche eine der ihrigen entgegengesetzte elektrische Ladung besitzen, anziehen. Demnach wird sich in der Flüssigkeit eine Art „Wanderung" herausbilden; die positiven Kationen werden zur negativen Elektrode (Kathode), die negativen Anionen zur positiven Elektrode (Anode) hin wandern. Eine derartige Wanderung der Ionen ist von W. Hittorf[1]) als tatsächlich vorhanden erwiesen; sie entspricht dem Zustande in der Gesamtmenge der Flüssigkeit. Dieser kann und muß sich erst ändern, sobald das Ion am Ziel seiner Wanderung, an der entgegengesetzt elektrischen Elektrode angelangt ist. Dann tritt nämlich Ausgleich mit der entgegengesetzten Elektrizität ein, d. h. das Ion verliert seine Ladung, und es geht folglich in den Zustand des gewöhnlichen chemischen Stoffes über. Auch das wird durch die experimentellen Erfahrungen bestätigt, die uns z. B. lehren, daß beim Durchleiten des elektrischen Stromes durch eine Natriumchloridlösung an der Kathode — und nur an dieser Stelle, sonst nirgends in der Flüssigkeit — Wasserzersetzung durch Natrium erfolgt unter Bildung von Natriumhydroxyd und unter Auftreten freien gasförmigen Wasserstoffs, und daß gleichzeitig an der Anode eine äquivalente Menge freies gasförmiges Chlor auftritt. Ein entsprechender Versuch mit Cuprisulfatlösung erweist die Abscheidung unlöslichen metallischen Kupfers an der Kathode. Kurzum, wir sehen, an den Elektroden finden wir die Stoffe mit ihren gewohnten Eigenschaften vor, nachdem sie durch die Entladung ihres besonderen Ionenzustandes entkleidet worden sind.

Die wäßrigen Lösungen der Salze, Säuren und Basen enthalten, wie wir sahen, elektrisch geladene kleinste Teile. Das darf aber nicht zu der leider immer wieder auftretenden — und namentlich seitens einiger balneologischen Schriftsteller zu Unrecht betonten — Meinung verleiten, auch die Lösung selbst besäße einen besonderen elektrischen Zustand. Davon kann keine Rede sein; wäßrige Lösungen sind vielmehr elektrisch neutral, und zwar deshalb, weil die in ihr vorhandenen Mengen positiver, an Kationen gebundener Elektrizität sich mit denjenigen negativer, an Anionen gebundener Elektrizität genau ausgleichen. Die Elektrizitätsmenge ist bei sämtlichen einwertigen Ionen, ihrem absoluten Betrage nach, genau die gleiche und

[1]) Poggendorffs Annalen der Physik 1853, **89**, 177; 1856, **98**, 1; 1858, **103**, 1; 1859, **106**, 337, 513. — Neudruck in Ostwalds Klassikern der exakten Wissenschaften, Nr. 21 u. 23.

sie unterscheidet sich für Kationen und Anionen nur durch das Vorzeichen. Wenn also NaCl in $Na^{\cdot} + Cl'$ gespalten ist, so finden sich nicht nur beide Ionenarten in genau der gleichen Anzahl vor, sondern die Gesamtmenge der an die $Na^{\cdot}$-Ionen gebundenen positiven Elektrizität ist überdies gleich der Gesamtmenge der an die Cl'-Ionen gebundenen negativen. Die algebraische Summe beider Elektrizitätsmengen ist also gleich Null.

Weiter ist die Elektrizitätsmenge, mit der ein zweiwertiges Ion beladen ist, zweimal, diejenige eines dreiwertigen Ions dreimal so groß wie die eines einwertigen Ions usw., und wiederum besteht auch für diese mehrwertigen Ionen kein anderer Unterschied zwischen Kationen und Anionen als ausschließlich der durch das Vorzeichen bedingte. Kurz, will man verallgemeinern, so muß man sagen: die Ladung äquivalenter Mengen beliebiger Kationen bzw. Anionen ist dem absoluten Betrage nach gleich und nur dem Vorzeichen nach verschieden, die entgegengesetzten Ladungen äquivalenter Kationen- und Anionenmenge müssen folglich einander vollständig neutralisieren. Und da weiter jede Molekel beim Zerfall Kationen und Anionen in äquivalenter Menge liefert, so hat das, was wir eben für die Natriumchloridlösung als richtig erkannten, allgemeine Gültigkeit: der Zustand einer unbeeinflußten Lösung kann niemals ein anderer sein, als ein elektrisch neutraler.

Das Vorkommen der Ionen in Lösungen der in Rede stehenden Art steht in naher Beziehung zu einer physikalischen Eigenschaft dieser Lösungen, zu der Eigenschaft, die Elektrizität zu leiten. Die Leitung erfolgt in unserem Falle aber nicht in der Art des Durchgangs des elektrischen Stromes etwa durch den den Strom schließenden Leitungsdraht einer elektrischen Batterie oder einer Dynamomaschine oder durch den Draht einer Widerstandspule. Unsere Lösungen sind vielmehr den sog. Leitern zweiter Klasse, den „Elektrolyten" zuzurechnen, Leitern, die eine Elektrizitätsbewegung nur derart vermitteln können, daß gleichzeitig eine chemische Veränderung mit ihnen vor sich geht. Wir hatten bereits am Beispiele der Natriumchloridlösung erkannt, daß diese chemische Veränderung bzw. Zersetzung als eine Folge der Entladung der Ionen an den eintauchenden Polen der Elektrizitätsquelle zu deuten ist, und wir brauchen jetzt nur noch hinzuzufügen, daß die wandernden Ionen die Träger des Elektrizitätstransportes durch die Flüssigkeit sind, und zwar in folgender Art. Die an der Anode ankommenden Anionen werden an ihr entladen, d. h. sie entnehmen ihr eine ihrer negativen Ladung entsprechende Menge positiver Elektrizität. Gleichzeitig tragen die zur Kathode wandernden Kationen dieser eine äquivalente Menge positiver Elektrizität zu, um sie bei ihrer Entladung an sie abzugeben. Ebensoviel positive Elektrizität, wie an der Anode verschwindet, kommt also an der Kathode wieder zum Vorschein; die betreffende Elektrizitätsmenge ist von Pol zu Pol durch die Lösung hindurchgegangen, und zwar getragen durch die Ionen, also durch körperliche Teilchen. Wir nennen eine solche Art der Leitung Überführung oder Konvektion.

Die enge Beziehung, die nach diesen letzten Betrachtungen zwischen Ionisation und Elektrizitätsleitung in Lösungen besteht, ist erst seit neuerer Zeit bekannt. Svante Arrhenius[1]) ist der Urheber dieser Lehre, und Wilhelm Ostwald hat das große Verdienst, sich alsbald für sie eingesetzt und ihr zur Anerkennung verholfen zu haben. Wir können sie in den Satz zusammenfassen, daß elektrolytische Leitung nur da möglich ist, wo Ionen zugegen sind, daß folglich das Auftreten der ersteren der qualitative Beweis für die Gegenwart der letzteren ist. Wegen dieser nahen

[1]) Zeitschr. für physikalische Chemie 1887, 1, 631.

Beziehung beider Phänomene bezeichnet man die Bildung der Ionen häufig nicht bloß mit dem bisher von uns gebrauchten Ausdruck Dissoziation, sondern man spricht, im engeren Sinne, geradezu von „elektrolytischer" Dissoziation, und man belegt weiter die einer Ionenspaltung fähigen Stoffe mit dem Sammelnamen „Elektrolyte".

Nicht nur qualitativ ist die Elektrolyse durch die Ionenspaltung bedingt, sie ist auch ihrem Betrage nach, also quantitativ, von ihr abhängig. Das heißt nichts anderes, als daß aus der Größe des einen Phänomens auf den Umfang des anderen geschlossen werden, daß also beispielsweise aus der Elektrizitätsleitfähigkeit einer Lösung ermittelt werden kann, welcher Anteil des gelösten Stoffes in Ionen gespalten (dissoziiert) ist. So gelangen wir zur Beantwortung der zweiten der zuvor aufgeworfenen Fragen, für die uns insbesondere die Arbeiten von F. Kohlrausch[1]) eine reiche Fundgrube bieten.

c) Einheiten bei Konzentrationsangaben.

Ehe wir uns den betreffenden Ergebnissen zuwenden, ist es nötig, einige Bemerkungen über die Einheiten vorauszuschicken, auf die man bei physikalisch-chemischen Erörterungen die Angabe der Konzentration bezieht. Die genaue Kenntnis derselben und ein vollständiges Eindringen in die zugrunde liegenden Vorstellungen ist für den Balneologen um so notwendiger, weil — wie später näher auszuführen sein wird — die Darstellung der Ergebnisse von Mineralwasseranalysen auf dieselben Grundbegriffe zurückgreift.

Gewöhnlich drückt man die Konzentration einer Lösung so aus, daß man angibt, wieviel Gramm des gelösten Stoffes in 1 kg oder in 1 l Lösung enthalten sind. Man kommt damit dem einfachsten Inhalte unseres Vorstellungs- und Denkvermögens entgegen, und jeder Laie ist instande, mit einer derartigen Angabe einen klaren Begriff über die vorhandenen Stoffmengen zu verbinden. Dem Physiko-Chemiker, und mit ihm dem physikalisch-chemisch eingestellten Balneologen, kommt es in vielen Fällen aber nicht auf die Stoffmengen, sondern auf die relative Anzahl der vorhandenen Molekeln und Molekelbruchstücke an. Um zu einem bequemen Ausdruck solcher quantitativen Beziehungen zu gelangen, ist es nötig, einen neuen Begriff einzuführen, denjenigen der „Gramm-Molekel" oder des „Mol" (Ostwald).

Es ist hinreichend bekannt, daß wir die relativen Gewichte der einzelnen Atome der chemischen Elemente in einer unbekannten willkürlichen Einheit ausdrücken können. Diese Einheit ist gleich dem sechzehnten Teil des Gewichtes eines Sauerstoffatoms. Ein Wasserstoffatom wiegt 1,008 solcher Einheiten, ein Chloratom 35,46, ein Natriumatom 23,00 („Atomgewicht"). Treten nun ein Chloratom und ein Natriumatom zusammen, so bilden sie eine Molekel Natriumchlorid, und diese wiegt dann natürlich 23,00 + 35,46 = 58,46 jener hypothetischen Atomgewichtseinheiten. Folglich ist 58,46 das Molekelgewicht des Natriumchlorids. Wir bezeichnen die Menge von 58,46 Gramm Natriumchlorid als 1 Gramm-Molekel oder 1 Mol Natriumchlorid. Allgemein gesprochen verstehen wir also unter einer Gramm-Molekel oder einem „Mol" eines beliebigen Stoffes soviel Gramm desselben, als sein Molekelgewicht Einheiten anzeigt. Es ist leicht zu ersehen, daß gleichviel Mol beliebiger Stoffe eine gleiche Anzahl Molekeln enthalten müssen, und daß folglich

[1]) F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

die „molaren", d. h. in Mol ausgedrückten, Konzentrationen verschiedener Lösungen den Molekelkonzentrationen direkt proportional sind.

Die vorstehend definierte Einheit hat sich in der Praxis für manche Fälle als unbequem groß erwiesen. Insbesondere sind die Mineralquellen meistens so verdünnte Lösungen, daß man bei dem Versuch, ihre Konzentration in Mol auszudrücken, zu unübersichtlichen Dezimalbrüchen gelangen würde, die teilweise erst eine Anzahl Nullen hinter dem Komma aufweisen, ehe gültige Ziffern kommen. Beispielsweise ergäbe sich der Borsäuregehalt des Wiesbadener Kochbrunnens zu 0,0000655 Mol in 1 kg, sein Gehalt an freiem Kohlendioxyd zu 0,00702 Mol in 1 kg. Selbst in reichlicher Menge auftretende Bestandteile erscheinen mit kleinen Zahlenwerten, z. B. das freie Kohlendioxyd im Rhenser Sprudel mit 0,07059 Mol in 1 kg. Um derartige formale Unzuträglichkeiten zu vermeiden, oder doch wenigstens nach Möglichkeit einzuschränken, benutzt man zweckmäßig eine kleinere Einheit, das „Milli-Mol", d. i. den tausendsten Teil eines Mols. Bei Zugrundelegung dieser Einheit rückt das Komma in den Zahlenwerten der Konzentrationsangaben um drei Stellen weiter nach rechts; statt der langen Dezimalbrüche der angezogenen Beispiele kämen die Werte 0,0655 bzw. 7,02 bzw. 70,59 Milli-Mol in Erscheinung.

Mol und Milli-Mol sind zunächst als Einheiten für die Konzentrationsangabe gelöster ungespaltener Molekeln gedacht; sie sind aber auch auf die vorhandenen Ionen angewendet worden. Für diesen letzten Fall ist neuerdings zwar nicht gegen die Einheit selbst, wohl aber gegen den Gebrauch des Namens Mol bzw. Milli-Mol von Th. Paul ein berechtigter Einwand geltend gemacht worden. Wir schließen uns dem Vorschlage von Paul[1]) an, dem zufolge bei Ionenkonzentrationen nicht von Mol und Milli-Mol, sondern statt dessen von „Gramm-Ion" und „Milligramm-Ion" gesprochen werden soll. Dabei ist ein Gramm-Ion, entsprechend dem Mol, zu definieren als soviel Gramm, als das Ionengewicht Einheiten zeigt, und ein Milligramm-Ion ist der tausendste Teil eines Gramm-Ions.

Folgendes Beispiel diene zur Erläuterung. Das Ionengewicht des Sulfat-Ions SO_4'' ist gleich 32,07 (S) + 4 × 16,000 (O_4) = 96,07; ein Gramm-Ion Sulfat-Ion entspricht also 96,07 g, ein Milligramm-Ion 96,07 mg. Das Wasser der Pyrmonter Salztrinkquelle enthält 1,334 g bzw. 1334 mg Sulfat-Ion in 1 kg, mithin $\frac{1334}{96,07}$ = 13,89 Milligramm-Ion Sulfat-Ion in 1 kg.

Die in den letzten Abschnitten erörterten Einheiten sind zur Messung der Gesamtkonzentration einer Lösung an ungespaltenen Molekeln und an Ionen bestimmt, sie ergeben ein Maß für die Summe beider Arten von Bestandteilen, gestatten also die Größe auszudrücken, die wir weiter unten (S. 155) als „osmotische Konzentration" noch näher kennen lernen werden. Daneben besteht für den Balneologen noch das Bedürfnis einer Konzentrationsangabe, die sich auf jene Einheiten bezieht, nach denen sich die Ionen miteinander zu chemischen Verbindungen vereinigen. Und da diese Vereinigung nach Maßgabe der Wertigkeit erfolgt, da insbesondere z. B. ein einwertiges Kation nicht die ganze Menge eines zwei- bzw. drei- oder vierwertigen Anions, sondern nur die Hälfte, bzw. den dritten bzw. vierten Teil desselben zu binden vermag, so müssen wir der erwünschten weiteren Konzentrationsangabe derartige Ionengewichtsbruchteile, mit anderen Worten die Äquivalentgewichte der Ionen zugrunde legen.

Man versteht demnach unter einem „Grammäquivalent" oder „Val"[2]) soviel Gramm als der Quotient aus Ionengewicht (d. i. Molekulargewicht des Ions) und

[1]) Bei W. Kerp, Nahrungsmittelchemie in Vorträgen. 1914. S. 107.
[2]) F. Fichter, Chemiker-Zeitung 1914, 38, 1299.

Wertigkeit des Ions Einheiten anzeigt. Ein **Milligrammäquivalent** oder **Millival** ist der tausendste Teil der eben definierten Einheit. Es ist also je ein Millival

$$\text{Natriumion } (Na^{\cdot}) = \frac{23{,}00}{1} = 23{,}00 \text{ mg}$$

$$\text{Calciumion } (Ca^{\cdot\cdot}) = \frac{40{,}07}{2} = 20{,}04$$

$$\text{Magnesiumion } (Mg^{\cdot\cdot}) = \frac{24{,}32}{2} = 12{,}16$$

$$\text{Chlorion } (Cl') = \frac{35{,}46}{1} = 35{,}46$$

$$\text{Sulfation } (SO_4'') = \frac{96{,}07}{2} = 48{,}04$$

$$\text{Hydrokarbonation } (HCO_3') = \frac{61{,}01}{1} = 61{,}01$$

Wir fügen — an das vorhin gebrachte Beispiel anknüpfend — erläuternd hinzu, daß die 1,334 g Sulfation in 1 kg Wasser der Pyrmonter Salztrinkquelle $\frac{1334}{48{,}04} = 27{,}77$ Millival in 1 kg entsprechen.

d) Dissoziationsgrad. Dissoziationskonstante.

Nach dieser, für das Verständnis alles folgenden notwendigen Abschweifung kehren wir zu der Frage zurück, die uns zuvor beschäftigte, zur Frage nach dem **Betrage**, bis zu dem ein gelöster Stoff in der Lösung der Dissoziation anheimgefallen ist. Wir drücken diesen Betrag durch eine Zahl, den „**Dissoziationsgrad**", aus, die die Gestalt eines Dezimalbruches hat und den Bruchteil des gelösten Stoffes bedeutet, der dissoziiert ist. Wenn wir also sagen, der Dissoziationsgrad (α) einer bestimmten Lösung sei = 0,868, so heißt das, 868 Tausendstel = 86,8 Prozent des gelösten Stoffes sind dissoziiert, sind in Ionen gespalten.

Die folgende Tafel enthält Angaben über den Dissoziationsgrad verschiedener Stoffe in wäßriger Lösung verschiedener Konzentration, und zwar abnehmend von einem Gehalt von 500 Milli-Mol in 1 Liter an bis 0,1 Milli-Mol in 1 Liter. Sie mögen als Beispiele für die anschließende Auseinandersetzung der bisher erkannten Gesetzmäßigkeiten dienen.

Eine Betrachtung der mitgeteilten Zahlenwerte lehrt, daß der Dissoziationsgrad mit abnehmender Konzentration — oder, was dasselbe ist, mit **zunehmender Verdünnung** — **stark zunimmt**. Bei **unendlicher** Verdünnung wird die Dissoziation eine vollständige, während bei endlicher Verdünnung noch Anteile des Stoffes — ihr Betrag wird, sofern der Dissoziationsgrad = α ist, durch die Größe $1-\alpha$ ausgedrückt — in einfach gelöstem Zustande neben den Ionen zugegen sind.

Ein deutlicher Unterschied besteht zwischen den Salzen auf der einen und den Säuren und Basen auf der anderen Seite. Alle **Salze** sind ausnahmslos auch bei verhältnismäßig hoher Konzentration stark dissoziiert und ihre Dissoziation erreicht bereits bei endlicher Verdünnung (meistens bei etwa 0,1 Milli-Mol in 1 Liter) einen solchen Betrag, daß sie **praktisch** als nahezu vollständig angesehen werden kann. Unter den **Säuren** und **Basen** sind es nur die **starken** — z. B. Salpetersäure, Salzsäure, Natriumhydroxyd —, die sich ebenso verhalten; die **schwachen** hingegen — z. B. Essigsäure, Ammoniumhydroxyd — sind bei höherer Konzentration nur sehr wenig dissoziiert und auch in sehr starker endlicher Verdünnung bleibt ihre Dissoziation noch sehr weit hinter der vollständigen zurück. Die **schwachen** Säuren

Dissoziationsgrad verschiedener Stoffe in wäßriger Lösung.

	Konzentration (Milli-Mol in 1 Liter Lösung)							
	500	100	50	10	5	1	0,5	0,1
Natriumchlorid ($NaCl$)	0,742	0,849	0,886	0,943	0,964	0,980	0,996	—
Natriumsulfat (Na_2SO_4)	0,456	0,640	0,705	0,824	0,868	0,940	0,957	0,983
Natriumazetat ($NaC_2H_3O_2$)	0,643	0,795	0,835	0,913	0,942	0,978	0,986	0,995
Kaliumjodid (KJ)	0,810	0,876	0,900	0,948	0,965	0,983	0,987	0,994
Ammoniumchlorid (NH_4Cl)	0,783	0,855	0,884	0,943	0,960	0,984	0,990	0,998
Silbernitrat ($AgNO_3$)	0,661	0,807	0,853	0,926	0,945	0,971	0,975	0,984
Calciumchlorid ($CaCl_2$)	0,582	0,709	0,754	0,851	0,886	0,941	0,957	0,982
Calciumsulfat ($CaSO_4$)	—	—	—	—	0,647	0,815	0,878	0,956
Baryumchlorid ($BaCl_2$)	0,584	0,720	0,765	0,857	0,894	0,966	0,971	0,996
Magnesiumchlorid ($MgCl_2$)	0,570	0,724	0,769	0,878	0,923	—	—	—
Magnesiumsulfat ($MgSO_4$)	0,256	0,389	0,442	0,605	0,678	0,835	0,887	0,962
Salpetersäure (HNO_3)	0,856	0,925	0,948	0,977	0,985	0,995	—	—
Salzsäure (HCl)	0,859	0,922	0,946	0,972	0,980	0,991	—	—
Schweflige Säure (H_2SO_3)[1]	0,150	0,335	0,441	0,710	0,808	0,949	—	—
Essigsäure ($C_2H_4O_2$)	0,006	0,013	0,018	0,041	0,057	0,117	0,157	0,304
Natriumhydroxyd ($NaOH$)	0,791	0,841	0,874	0,919	0,933	0,966	—	—
Ammoniumhydroxyd (NH_4OH)	0,006	0,014	0,019	0,040	0,055	0,118	0,160	0,277

und Basen unterscheiden sich also im **freien Zustande** grundsätzlich durch den erheblich geringeren Betrag ihrer Dissoziation von allen übrigen Elektrolyten. In ihren Salzen — man vergleiche als Beispiel die Angaben über Natriumazetat und über Ammoniumchlorid — haben sie diese Besonderheit bereits verloren; diese zeigen das gleiche Verhalten wie alle anderen Salze. Die **mittelstarken** Säuren und Basen — z. B. schweflige Säure — stehen in der Mitte zwischen den starken und den schwachen.

Theoretische Betrachtungen führen zu einem einfachen mathematischen Ausdruck für die Gesetzmäßigkeit, welche die Beziehungen zwischen zunehmender Dissoziation und abnehmender Konzentration regelt. Man kann den Dissoziationsgrad binärer Elektrolyte durch folgende Formel ausdrücken, bzw. von Fall zu Fall nach derselben berechnen:

$$\alpha = \frac{500\left(-k + \sqrt{k\,(k + 0{,}004\,c)}\right)}{c}$$

Hierin bedeutet c die Konzentration des gelösten Stoffes, ausgedrückt in Milli-Mol pro Liter, und k eine Konstante, die für jeden Stoff spezifisch ist, die sogenannte **Dissoziationskonstante**.

Die Formel beruht auf folgender Gesetzmäßigkeit, aus der im übrigen der wahre Sinn der Dissoziationskonstante k hervorgeht. Zerfällt ein binärer Stoff AB gemäß dem Gleichgewichte

$$AB \rightleftarrows A^{\cdot} + B'$$

in die Ionen $A^{\cdot}$ und B', und sind $[AB]$, $[A^{\cdot}]$ und $[B']$ die in der Lösung sich herausbildenden Konzentrationen der betreffenden drei Stoffe, ausgedrückt in Milli-Mol bzw. mg-Ion pro Liter, so wird die gegenseitige Abhängigkeit dieser drei Konzentrationen voneinander und von der Konstante k durch folgende Beziehung geregelt:

$$\frac{[A^{\cdot}]\cdot[B']}{1000\,[AB]} = k.$$

[1]) Unter Vernachlässigung der zweiten Dissoziationsstufe.

Wendet man die Formel auf konkrete Beispiele an, so ergibt sich, daß die mit ihrer Hilfe berechneten Werte nur bei den Lösungen der schwachen Elektrolyte (der schwachen Basen und Säuren) mit den experimentellen Ergebnissen hinreichend übereinstimmende Werte aufweisen. Für die starken Elektrolyte hingegen (die Salze und die starken Säuren und Basen) trifft die Berechnung nicht zu; für sie bestehen demnach Ausnahmen von jenen grundlegenden Gesetzmäßigkeiten, auf die sich die Formel aufbaut. Welcher Art diese Ausnahmen in letzter Linie sind, ist noch nicht endgültig aufgeklärt. Angesichts derselben kann aber natürlich nur für die schwachen Elektrolyte von einer Ermittlung der Dissoziationskonstante die Rede sein.

Für diese besitzt sie aber eine ganz besondere Bedeutung. Je niedriger sie ist, um so niedriger ist auch der Dissoziationsgrad α für eine gegebene Konzentration c. Andererseits ist die Stärke einer Säure oder Base um so geringer, je geringer ihre Dissoziationsfähigkeit ist. Von je zwei Säuren bzw. Basen wird also diejenige mit der niedrigeren Dissoziationskonstante die schwächere sein, d. h. die Konstante ist mittelbar das Maß ihrer Stärke. Wenn wir hören, daß z. B. die Dissoziationskonstante der Monochloressigsäure $= 1{,}55 \,.\, 10^{-3}$, diejenige der Ameisensäure $= 2{,}14 \,.\, 10^{-4}$ und diejenige der Essigsäure $= 1{,}8 \,.\, 10^{-5}$ ist[1], so wissen wir nunmehr, daß die Stärke der drei Säuren in der genannten Reihenfolge abnimmt. Sie steht sogar geradezu in dem quantitativen Verhältnis der angeführten Zahlen, derart also, daß die Monochloressigsäure $\frac{1{,}55 \,.\, 10^{-3}}{2{,}14 \,.\, 10^{-4}} = 7{,}2$mal so stark ist wie die Ameisensäure und diese wieder $\frac{2{,}14 \,.\, 10^{-4}}{1{,}8 \,.\, 10^{-5}} = 12$mal so stark wie die Essigsäure.

Die mehrbasischen Säuren, die einer mehrstufigen Dissoziation fähig sind, besitzen natürlich für jede einzelne Dissoziationsstufe eine besondere Dissoziationskonstante, und zwar sind die Konstanten der späteren Stufen jedesmal kleiner als die der vorausgegangenen. In der folgenden Zusammenstellung der Konstanten der in den Mineralquellen vorkommenden schwachen Säuren geben wir, soweit sie bekannt sind, die Werte für beide Dissoziationsstufen an:

Tafel der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren
(geordnet nach abnehmender Stärke)

Kohlensäure, erste Stufe	$H_2CO_3 \rightarrow H^{\cdot} + HCO_3'$	$5 \,.\, 10^{-7}$
Schwefelwasserstoff	$H_2S \rightarrow H^{\cdot} + HS'$	$9{,}1 \,.\, 10^{-8}$
Borsäure		$6{,}6 \,.\, 10^{-10}$
Arsenige Säure		$6 \,.\, 10^{-10}$
Kohlensäure, zweite Stufe	$HCO_3' \rightarrow H^{\cdot} + CO_3''$	$6 \,.\, 10^{-11}$
Kieselsäure, erste Stufe	$H_2SiO_3 \rightarrow H^{\cdot} + HSiO_3'$	$1{,}0 \,.\, 10^{-11}$
Kieselsäure, zweite Stufe	$HSiO_3' \rightarrow H^{\cdot} + SiO_3''$	$4{,}1 \,.\, 10^{-13}$

Der in die vorstehende Zusammenstellung aufgenommene Wert für die erste Dissoziationsstufe der Kohlensäure weicht von dem in der Regel in der Literatur angegebenen ($3{,}04 \,.\, 10^{-7}$) erheblich ab. Das hängt damit zusammen, daß jene Konstante bisher unter der Voraussetzung berechnet wurde, daß die Kohlensäure in wäßriger Lösung lediglich in den Zuständen H_2CO_3, HCO_3' und CO_3'' vorhanden sei, d. h. also in Gestalt der Moleküle der wahren Kohlensäure (des Hydrates

[1] Wir machen hier — und in der Folge — von der üblichen Schreibweise zur Vermeidung unnötig langer Dezimalbrüche Gebrauch. $1{,}8 \,.\, 10^{-5}$ bedeutet $1{,}8 \cdot \frac{1}{100000} = 0{,}000018$. Es ist also das Komma des Dezimalbruches, der neben der negativen Zehnerpotenz steht, um so viel Stellen nach links zu rücken, als der Exponent der Zehnerpotenz Einheiten anzeigt.

H_2CO_3) und ihrer Ionen. Neuerdings ist A. Thiel und R. Strohecker[1]) der Nachweis gelungen, daß ein erheblicher Teil, mehr als 99 Prozent der gelösten Menge, in wäßriger Lösung in Gestalt des Kohlendioxyds CO_2 gelöst enthalten ist, also in Form einer Verbindung, die keinen Säurecharakter mehr besitzt und keine Ionenspaltung erfährt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ermittelten die genannten Autoren den oben angegebenen Wert für die Dissoziationskonstante; derselbe entspricht der Beziehung:

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3']}{1000\,[H_2CO_3]} = 5 \cdot 10^{-4},$$

er ist das Maß der wahren Stärke der Kohlensäure, die sich hiernach als eine viel stärkere Säure erweist als man bisher annahm. Demgegenüber ist die seither angegebene Konstante ein Ausdruck für die Beziehung

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3']}{1000\,[CO_2] + 1000\,[H_2CO_3]} = 3{,}04 \cdot 10^{-7},$$

d. h. sie entspricht dem Verhältnis des Ionenprodukts zur Gesamtkonzentration der Kohlensäure, in Gestalt sowohl des Anhydrids als auch des ungespaltenen Hydrates. Da bei allen analytisch-chemischen Ermittlungen diese beiden Formen gemeinschaftlich gefunden und vereint in den Analysenberichten angegeben werden, so sind die anknüpfenden praktisch-chemischen Berechnungen auch mit Hilfe der auf sie bezogenen, also der zuletzt angegebenen Konstante durchzuführen, die man als die scheinbare Dissoziationskonstante zu bezeichnen hätte.

Wir bringen in der folgenden Tafel einige Angaben über den Dissoziationsgrad schwacher Säuren in wäßrigen Lösungen solcher Konzentrationen, die in der Größenordnung den Konzentrationen gleichen, in denen die genannten Stoffe in der Regel in Mineralquellen auftreten. Die Werte sind mit Hilfe der Formel auf S. 143 berechnet.

Dissoziationsgrad schwacher Säuren im wäßriger Lösung.

	Konzentration Milli-Mol in 1 Liter	Dissoziationsgrad α
Kohlensäure	50	0,0025
	5	0,0078
	1	0,027
Schwefelwasserstoff	1	0,0095
	0,1	0,030
Borsäure	0,1	0,0026
	0,01	0,0081
Arsenige Säure	0,1	0,0025
	0,01	0,0077
	0,001	0,025
Kieselsäure	0,1	0,00044
	0,05	0,00062
	0,01	0,0014

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1914, 47, 945. — R. Strohecker, Zeitschrift für Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1916, 31, 121.

die, wie hier nicht weiter bewiesen werden soll, für den vorliegenden Sonderfall sich vereinfacht in

$$\alpha = 31{,}62 \sqrt{\frac{k}{c}} \, .$$

Wiederum bedeutet α den Dissoziationsgrad, k die Dissoziationskonstante und c die Konzentration, gemessen in Milli-Mol pro Liter Lösung. Im übrigen sind die Werte unter Vernachlässigung der zweiten Dissoziationsstufe ermittelt, und sie beziehen sich bei Kohlensäure, in dem zuvor erörterten Sinne, auf die Gesamtkonzentration, geben also für sie den „scheinbaren" Dissoziationsgrad an.

Man erkennt, zu welch geringem, meistens nur Bruchteile eines Prozentes ausmachenden Betrage die in Rede stehenden Säuren in ihren wäßrigen Lösungen dissoziiert sind.

e) Dissoziationsbeeinflussung. Hydrolyse.

Alle auf den vorhergehenden Blättern mitgeteilten Tatsachen und Gesetzmäßigkeiten beziehen sich auf solche wäßrige Lösungen, die nur einen Stoff gelöst enthalten. Sie sind, insbesondere soweit die quantitativen Verhältnisse in Betracht kommen, nicht ohne weiteres auf die Mineralwässer anzuwenden, die als Lösungen mehrerer verschiedenartiger Stoffe angesehen werden müssen. Bei derartigen Lösungen ist von vornherein mit einer wechselseitigen Beeinflussung des Dissoziationszustandes zu rechnen.

In einer Lösung von Natriumchlorid hat sich ein, von der Konzentration abhängiger Gleichgewichtszustand, entsprechend dem Ionengehalt

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$

eingestellt. Fügt man dieser Lösung beispielsweise noch Natriumsulfat hinzu, so wird auch dieses in seine Ionen zerfallen

$$Na_2SO_4 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + SO_4''$$

Zu den bereits vorhandenen Natriumionen gesellen sich neue hinzu, die störend auf das Gleichgewicht wirken, das sich zuvor herausgebildet hatte und dadurch eine Neueinstellung desselben, und mithin eine Änderung des Dissoziationsgrades hervorrufen. Und in gleicher Weise beeinflussen die vom Natriumchlorid aus vorhandenen Ionen den Dissoziationsgrad des zugefügten Natriumsulfats.

Derartige Einflüsse müssen sich, wie sich leicht theoretisch begründen läßt, stets im Sinne einer Dissoziationsverminderung geltend machen, und wir können den allgemeinen Satz aufstellen: Sind Stoffe mit einem gemeinsamen Ion in derselben Lösung enthalten, so setzen sie gegenseitig ihren Dissoziationsgrad herab.

Eine besonders eingreifende Rolle spielt diese Gesetzmäßigkeit bei der Dissoziation der schwachen Säuren. Die Zufügung eines Salzes der gleichen Säure setzt deren ohnedies geringen Dissoziationsgrad ganz erheblich weiter herab, bedingt somit ein Sinken der — ja von dem Ionisierungsgrad der Säure abhängigen — Wasserstoff-Ionen-Konzentration und vermindert die, auf dieser beruhenden, ohnedies nur schwach sauren Eigenschaften der Lösung noch mehr.

Ein Beispiel möge das belegen! Wie die Tafel auf S. 145 lehrt, ist eine Lösung von 50 Milli-Mol freier Kohlensäure in 1 Liter zu 0,0025 dissoziiert (scheinbar), enthält also $50 \cdot 0{,}0025 = 0{,}125$ Milli-Mol Wasserstoff-Ion und ebensoviel Hydrokarbonat-Ion in 1 Liter. Fügt man zu dieser Lösung in Form eines löslichen Hydrokarbonats, etwa als Natriumhydrokarbonat, pro Liter noch 25 Milli-Mol Hydro-

karbonat-Ion hinzu, so geht infolgedessen die Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf 0,0006 Milli-Mol zurück. Sie, und mit ihr die wirkliche Azidität der Lösung, sinkt also auf den 208ten Teil der ursprünglich vorhandenen. Man kann sich an der Hand dieses einen Beispiels eine Vorstellung bilden, um wieviel der Dissoziationszustand der schwachen Säuren, infolge seiner Beeinflussung durch gleichionige Salze unter Umständen noch hinter den Angaben der Tafel auf S. 145 zurückbleiben kann.

Beachtenswert ist ferner der Einfluß einer starken Säure auf das Salz einer schwächeren Säure. Nehmen wir an, wir hätten eine verdünnte Lösung von Natriumhydrokarbonat vor uns; dasselbe wird weitgehend in die Ionen $Na^{\cdot}$ und HCO_3' gespalten sein. Fügen wir eine stark verdünnte Lösung von Salpetersäure hinzu, die als starke Säure gleichfalls sehr weitgehend dissoziiert ist, so gelangen mit ihr noch $H^{\cdot}$- und NO_3'-Ionen in erheblicher Menge in die Lösung. Dieser wird aber damit ein Nebeneinander von Ionen zugemutet, das nicht ohne weiteres existenzfähig ist und eine Revision des Gleichgewichtszustandes fordert. Neben Hydrokarbonat-Ion HCO_3' kann Wasserstoffion $H^{\cdot}$ nur in so geringer Konzentration bestehen, wie sie dem niedrigen Dissoziationsgrad der Kohlensäure entspricht; die HCO_3'-Ionen „fangen" also $H^{\cdot}$-Ionen „weg", bis dieser Zustand erreicht ist und bilden mit ihnen H_2CO_3. Anderseits ist die zweite Komponente der zugefügten Salpetersäure, das Nitrat-Ion NO_3', neben den $Na^{\cdot}$-Ionen des Hydrokarbonats zurückgeblieben. In ihrem neuen Gleichgewichtszustand verhält sich also die Lösung, als ob sie dissoziiertes Natriumnitrat neben freier Kohlensäure enthielte; letztere ist als schwache Säure größtenteils in Gestalt ungespaltener Molekeln und nur zu einem höchst untergeordneten Anteil in Form ihrer Ionen zugegen.

Als Folge des geschilderten „Wegfangens" von Wasserstoff-Ionen durch die Anionen schwacher Säuren ergibt sich folgende Gesetzmäßigkeit. Enthält eine sauer reagierende Lösung die Anionen mehrerer verschiedener Säuren, so verhält sie sich immer so, als wären die schwächsten aller vorhandenen Säuren in freiem Zustande zugegen, während die Anionen der stärkeren Säuren im Gleichgewicht mit Basen-Kationen stehen, also in Form von Salzen auftreten. Kurz wir sehen in neuer Gestalt eine altbekannte Gesetzmäßigkeit vor uns lebendig werden: die Gesetzmäßigkeit, daß die stärkeren Säuren die schwächeren aus ihren Salzen austreiben und in Freiheit setzen.

Sind zwei schwache Säuren von nicht wesentlich verschiedener Stärke zugegen, so bleiben Anteile beider in freiem Zustande nebeneinander bestehen. Das Verhältnis der betreffenden Mengen wird durch das Verhältnis der Dissoziationskonstanten bestimmt. Ein solcher Fall gewinnt bei den Schwefelquellen praktische Bedeutung, sofern es sich bei ihnen um das Nebeneinandervorkommen von Schwefelwasserstoff und freiem Kohlendioxyd handelt. Wir kommen weiter unten näher darauf zu sprechen.

Als letztes Phänomen in der Reihe der Beeinflussungen des Dissoziationszustandes haben wir eine solche zu erwähnen, die in gewissen Fällen durch das Lösungsmittel selbst, also durch das Wasser, bedingt wird.

Auch das Wasser ist ein, wenn auch äußerst schwacher Elektrolyt; es ist zu einem sehr kleinen Betrage dissoziiert:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'.$$

Sein Dissoziationsgrad beträgt bei 18° etwa $1{,}44 \cdot 10^{-9}$, und es besteht die Gesetzmäßigkeit, daß das Produkt der Konzentrationen der aus ihm hervorgegangenen Ionen konstant ist. Bezeichnet man, wie auch sonst in diesem Abschnitt, die Milligramm-Ion-Konzentration beiderlei Ionen mit $[H^{\cdot}]$ und $[OH']$, so gilt

$$[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = 10^6 k_w .$$

k_w ist eine mit der Temperatur veränderliche Konstante; sie beträgt bei $t = 18^\circ$ $0{,}64 \cdot 10^{-14}$, bei $t = 25^\circ$ $1{,}12 \cdot 10^{-14}$. Dabei sind die Konzentrationen an Wasserstoff-Ion $[H^\cdot]$ und an Hydroxyl-Ion $[OH']$ einander gleich; eine jede von beiden beträgt demnach $10^3 \sqrt{k_w}$, ist also bei 18° $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Milli-Mol.

Wie man sieht, handelt es sich um sehr niedrige Werte, so daß z. B. die eben genannte minimale Wasserstoff-Ionen-Konzentration des Wassers die Dissoziation der starken Säuren nicht beeinflußt. Die geringe Zunahme von $[H^\cdot]$ aus den vom Wasser stammenden Ionen spielt eben bei dem großen Gesamtbetrage der von der weitgehenden Dissoziation der Säuren herrührenden Wasserstoff-Ionen keinerlei Rolle, die das Gleichgewicht praktisch zu beeinflussen vermöchte.

Das wird wesentlich anders, sobald es sich um die Anionen schwacher Säuren handelt, deren Dissoziation von ähnlicher Größenordnung ist, wie die des Wassers selbst. Die Ionen des Wassers müssen dann wesentlich im Sinne einer Verschiebung der Gleichgewichte sich zur Geltung bringen, und das zeigt sich z. B. an ihrer Einwirkung auf gelöste Salze schwacher Säuren mit starken Basen.

Denken wir uns ein derartiges gelöstes Salz MS, das in die Ionen $M^\cdot$ und S' zerfiele. Die Anionen S' werden, als solche einer besonders schwachen Säure, neben den Wasserstoff-Ionen des Wassers nicht beständig sein können. Sie werden sie deshalb, entsprechend dem Verhalten in einem anderen, zuerst betrachteten Fall, wegfangen und mit ihnen zu der ungespaltenen freien Säure SH zusammentreten. Durch dieses Wegfangen wird das Gleichgewicht zwischen Hydroxyl-Ionen (aus dem Wasser) und Wasserstoff-Ionen gestört, und zur Wiederherstellung desselben müssen sich neue Anteile Wasser dissoziieren. Die Hydroxyl-Ionenkonzentration nimmt demnach zu, die neu abgespaltenen Wasserstoff-Ionen fahren hingegen fort, sich in der angegebenen Weise mit den Anionen S' zusammenzulagern, und das alles geht so lange weiter, bis die endgültigen Gleichgewichtszustände erreicht sind.

Wie sieht die Lösung bei diesem endgültigen Gleichgewichte aus? Sie enthält, neben ungespalten gebliebenem Salz MS, $M^\cdot$-Ionen und S'-Ionen, ferner ungespaltene Säure HS und schließlich Hydroxyl-Ionen in einer Menge, die die Hydroxyl-Ionenkonzentration des reinen Wassers sehr merklich übertrifft. Das heißt nichts anderes, als daß die Lösung alkalisch reagieren muß; sie verhält sich so als ob sie das freie Hydroxyd des Kations, also MOH, enthielte, neben dem — ungestört — die gebildete freie, schwache Säure existenzfähig bleibt. Kurz, man kann alles dahin zusammenfassen, daß sich ein Teil des Salzes mit Wasser im Sinne der folgenden Gleichung umgesetzt hat:

$$MS + H_2O = MOH + HS,$$

oder, besser, in Ionenformeln geschrieben:

$$S' + H_2O \rightleftarrows OH' + HS.$$

Man bezeichnet diese durch das Wasser bedingte Umsetzung als **Hydrolyse**, und man kann den Eintritt dieses Vorganges qualitativ an dem Auftreten **alkalischer Reaktion** verfolgen. Sie ist der Grund der alkalischen Reaktion, die z. B. die wäßrigen Lösungen des Natriumkarbonats oder Natriumsilikats zeigen.

Quantitativ folgt die Hydrolyse ähnlichen Gesetzen, wie wir sie früher für die Dissoziation kennen lernten. Bezeichnen wir die sich herausbildenden Konzentrationen an Hydroxyl-Ion, freier Säure und Säure-Anion, gemessen in mg-Ion pro Liter, mit $[OH']$, $[HS]$ und $[S']$, so gilt die Gesetzmäßigkeit

$$\frac{[OH'] \cdot [HS]}{[S']} = \frac{1000\, k_w}{k}$$

Hierin bedeuten k_w das Ionenprodukt des Wassers und k die Dissoziationskonstante der Säure HS. Da beide konstant sind, ist es auch der Quotient $\frac{1000 k_w}{k}$; wir erfahren somit, daß für jede schwache Säure das Gesetz gilt, daß in allen Lösungen, die ihr Anion enthalten, der Quotient der letzten Formel konstant sein muß. Die betreffende Konstante nennt man die Hydrolysenkonstante.

Da der Wert derselben u. a. von dem Ionenprodukt des Wassers abhängt, und dieses mit der Temperatur veränderlich ist, zeigt auch die Hydrolysenkonstante eines jeden Stoffes eine starke Verschiebung mit dem Gange der Temperatur.

Bei den Mineralquellen gewinnt die Hydrolyse in den Fällen praktische Bedeutung, in denen Karbonat-Ion CO_3'' und Silikat-Ion SiO_3'' als Bestandteile auftreten. Solche Wässer enthalten freies Alkali[1]; es entsteht z. B. aus dem Silikat-Ion auf Grund der in zwei Stufen aufeinanderfolgenden Reaktionen

$$SiO_3'' + H_2O \rightleftarrows HSiO_3' + OH'$$

und

$$HSiO_3' + H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + OH'.$$

Die entsprechende Reaktion des Karbonat-Ions hingegen bleibt bei der ersten Stufe stehen, sie führt lediglich zur Herausbildung eines Gleichgewichtes zwischen CO_3'', HCO_3' und OH' gemäß

$$CO_3'' + H_2O \rightleftarrows HCO_3' + OH'.$$

Eine weitere Reaktion, gemäß der zweiten Stufe unter Bildung freier Kohlensäure H_2CO_3, tritt nicht ein, weil diese schon nicht mehr von so schwachem Säurecharakter ist, wie das der Eintritt der Hydrolyse erfordert.

Wir besprechen die entsprechenden Verhältnisse bei den Mineralquellen im 4. Abschnitt dieses Kapitels noch näher und teilen hier nur noch die Hydrolysenkonstanten der Kieselsäure und Kohlensäure für eine Reihe verschiedener Temperaturen mit.

Tafel der Hydrolysenkonstanten der Kieselsäure und der Kohlensäure.

Bezogen auf Millimol-Liter.

Temperatur	Hydrolysenkonstante der Kieselsäure, erste Stufe $\frac{[OH'] \cdot [H_2SiO_3]}{[HSiO_3']}$	Hydrolysenkonstante der Kieselsäure, zweite Stufe $\frac{[OH'] \cdot [HSiO_3']}{[SiO_3'']}$	Hydrolysenkonstante der Kohlensäure $\frac{[OH'] \cdot [HCO_3']}{[CO_3'']}$
10°	0,16	7,0	0,05
18°	0,34	15	0,1
25°	0,59	25	0,2
35°	1,2	50	0,4
50°	3,2	140	1,0

Die Hydrolysenkonstanten gestatten, den Hydrolysengrad einer jeden beliebigen Lösung zu berechnen. In der folgenden Tafel sind derartige Berechnungen für Natriummetasilikatlösungen (Na_2SiO_3), Natriumhydrosilikatlösungen ($NaHSiO_3$) und Natriumkarbonatlösungen (Na_2CO_3) unter der vereinfachenden Annahme voll-

[1] Auerbach, F., Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1912, 38, 562.

ständiger Dissoziation durchgeführt[1]). Sie beziehen sich auf die Temperatur von 18° und lassen einerseits erkennen, welche OH'-Ionenkonzentration in den betreffenden Lösungen herrscht und geben anderseits an, welcher Prozentsatz des Salzes bzw. seiner Anionen der Hydrolyse anheimgefallen ist.

Hydrolyse
wäßriger Lösungen von Natriummetasilikat, Natriumhydrosilikat und Natriumkarbonat. Bei 18°

Gesamt-konzentration Millimol/l	Natriummetasilikat (Na_2SiO_3)		Natriumhydrosilikat ($NaHSiO_3$)		Natriumkarbonat (Na_2CO_3)	
	OH' Millimol/l	OH' Prozent der Gesamtkonzentration	OH' Millimol/l	OH' Prozent der Gesamtkonzentration	OH' Millimol/l	OH' Prozent der Gesamtkonzentration
1000	115	11,5	18	1,8	10,0	1,0
500	79,4	15,9	13	2,6	7,4	1,5
200	47,8	23,9	8,1	4,1	4,7	2,3
100	32,0	32,0	5,7	5,7	3,3	3,3
50	20,9	41,8	4,0	8,0	2,3	4,6
10	6,86	68,6	1,7	17	0,96	9,6
5	3,96	79,2	1,1	22	0,69	14
1	0,94	94	0,44	44	0,28	28
0,5	0,48	96	0,28	56	0,19	38
0,1	0,099	99	0,080	80	0,063	63
0,05	0,050	100	0,044	88	0,037	75

Die Tafel lehrt einerseits: je schwächer der Säurecharakter der in dem Salze vorhandenen Säure ist, um so stärker ist das Salz hydrolysiert, und so stärker alkalisch ist seine Lösung. Und sie zeigt weiter, daß mit abnehmender Konzentration der prozentische Anteil, der der Hydrolyse anheimfällt (der „Hydrolysengrad") zunimmt. Bei unendlicher Verdünnung ist die Hydrolyse 100prozentig, d. h. vollständig; dieser Zustand wird beim Natriummetasilikat praktisch bereits bei einer Konzentration von etwa 0,05 Milli-Mol in 1 Liter erreicht.

Wie es eine Dissoziationsbeeinflussung gibt, so gibt es auch eine Hydrolysebeeinflussung. Insbesondere vermindert die Zugabe der gleichionigen freien Säure die Hydrolyse ihrer Salze in wäßriger Lösung sehr stark. Bei Karbonatlösungen genügen kleine Mengen freier Kohlensäure, um die Hydrolyse praktisch vollständig zurückzudrängen und die alkalische Reaktion aufzuheben.

f) Der osmotische Druck.

Die in den vorstehenden Abschnitten geschilderten Veränderungen des Molekelzustandes, die gewisse Gruppen von Stoffen in wässeriger Lösung erleiden, wirken, wie auf andere physikalische Eigenschaften der Lösung, so auch auf jene ein, die man als osmotischen Druck bezeichnet. Zum Verständnis der betreffenden Beziehungen ist es nötig, das grundlegende Phänomen, die Osmose, in das Gedächtnis zurückzurufen. Wir wählen zunächst das Verhalten einer Rohrzuckerlösung als Beispiel, und bemerken dazu, daß die Lösungen aller sogenannten Kristalloide sich grundsätzlich ebenso verhalten.

[1]) Vgl. L. Grünhut, Zeitschr. f. Balneologie 1914, 7, 130. — F. Auerbach und H. Pick, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1912, 38, 243.

Bringt man in ein Gefäß, dessen Boden abgesprengt und durch eine Membran von Schweinsblase oder Pergamentpapier ersetzt ist, eine wässerige Lösung von Rohrzucker und setzt es sodann in ein größeres Glas ein, das mit reinem Wasser beschickt ist, so erfahren beide Flüssigkeiten, diesseits und jenseits der Membran, merkliche Veränderungen. Bald findet man in dem ursprünglich reinen Wasser des äußeren Glases Zucker auf, und gleichzeitig ergibt sich, daß die Konzentration der Zuckerlösung im inneren Gefäß abgenommen, ihr Volum aber zugenommen hat. Es wandert also nicht nur Zucker von innen nach außen durch die Membran hindurch, sondern gleichzeitig strömt auch Wasser von außen der inneren Lösung zu, und diese beiden zusammengehörigen Vorgänge, die man gemeinsam als Osmose oder Diffusion bezeichnet, kommen erst dann zum Stillstand, wenn sich zu beiden Seiten der Membran die gleiche Konzentration herausgebildet hat.

Zu diesem Abschluß kommt es aber nur, wenn die trennende Membran vollkommen durchlässig ist, d. h. sowohl dem Lösungsmittel als auch dem gelösten Stoff den Durchtritt erlaubt, wie das in dem angeführten Beispiel der Fall ist. Außer vollkommen durchlässigen gibt es noch eine andere Art von Membranen, die man als halbdurchlässig bezeichnet, weil sie nur dem Lösungsmittel, nicht aber dem gelösten Stoff den Durchgang gestatten. Zu ihnen gehören die zuerst von M. Traube dargestellten, von W. Pfeffer maßgebend verbesserten, Niederschlagshäute aus Kupferferrocyanid. An ihnen spielt sich der Vorgang wesentlich anders ab, und zwar in einer Weise, die es ermöglicht, die Kraft, als deren Wirkung wir die Osmose ansehen müssen, ihrer Größe nach messend zu bestimmen.

Tränkt man eine Tonzelle, deren Poren zuvor vollständig entlüftet sind, von der Innenseite aus mit Kaliumferrocyanidlösung und gleichzeitig von außen her mit Kupfervitriollösung, so schlägt sich auf ihr eine feine Haut von Kupferferrocyanid nieder. Denkt man sich ein derartig vorbereitetes, allseitig geschlossenes Gefäß mit einer Rohrzuckerlösung gefüllt und alsdann in ein Gefäß mit Wasser eingesetzt, so wird das Spiel der osmotischen Kräfte nicht mehr unbehindert sein. Die halbdurchlässige Wand gestattet zwar dem Wasser den Eintritt in das Innere der Zelle, aber sie verhindert infolge ihrer besonderen Eigenschaften die Gegenströmung der Zuckermolekeln aus dem Zelleninnern nach außen zum Wasser, weil sie für sie undurchlässig ist. Da somit dem Eintritt des Wassers in die Zelle, und der dadurch bewirkten Zunahme ihres Inhaltes, kein Ausgleich entgegenwirkt, und da ferner die Zelle, wie vorausgeschickt, allseitig geschlossen ist, so wird der Druck in ihrem Innern fortwährend ansteigen. Je mehr er aber zunimmt, um so stärker wirkt er als Gegenkraft dem von außen immer noch nachdringenden Wasser entgegen, und er wird schließlich eine solche Höhe erreichen, daß er ein weiteres Eindringen von Wasser völlig verhindert. Damit ist auch einem weiteren Ansteigen des Druckes das Ziel gesetzt. Der Vorgang arbeitet demnach auf einen Gleichgewichtszustand hin, bei dem der Druck im Gefäßinnern das Spiel der osmotischen Kräfte gerade aufhebt. Verbinden wir das Gefäßinnere mit einem Manometer, so können wir den erreichten Höchstdruck messen, und besitzen in ihm, dem sogenannten „osmotischen Druck", das exakte Maß der osmotischen Kraft. Um einen Begriff von der Größe dieses Druckes zu geben, sei angeführt, daß eine Rohrzuckerlösung, die 300 Milli-Mol (102,6 g) in 1 l enthält, bei 15° einen osmotischen Druck von 7,09 Atmosphären aufweist. Der osmotische Druck des Kissinger Luitpoldsprudels gleicht bei Quellentemperatur (13,7°) 4,25 Atmosphären, derjenige des Kissinger Rakoczy bei Quellentemperatur (10,0°) 6,69 Atmosphären, und derjenige des Wiesbadener Kochbrunnens bei Quellentemperatur (65,7°) 7,38 Atmosphären.

An dieser Stelle soll gleich dem weit verbreiteten Irrtum entgegengetreten werden, der den osmotischen Druck als die Ursache der Osmose ansieht. Gerade das Gegenteil ist richtig, und unsere Darstellung kann keinen Zweifel darüber aufkommen lassen, daß der osmotische Druck eine Folgeerscheinung der Osmose ist, die unter bestimmten Versuchsbedingungen zutage tritt. Diese Besonderheit des ursächlichen Zusammenhanges beeinträchtigt aber natürlich nicht im geringsten die Verwendbarkeit des osmotischen Druckes als Maßgröße für die Osmose selbst.

Die sorgfältige Erforschung des besprochenen Phänomens hat bei verdünnten idealen Lösungen, d. h. bei solchen, in denen weder Dissoziation, noch Assoziation, noch Solvatbildung eintritt, außerordentlich einfache Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen. Bei verschiedenen Lösungen desselben Stoffes wächst der osmotische Druck im geraden Verhältnis mit der Konzentration, und er ändert sich bei zunehmender Temperatur in geradem Verhältnis mit der absoluten Temperatur, d. h. mit der vom Nullpunkt $-273°$ ab gezählten. Bezeichnet man demnach den osmotischen Druck der Lösung eines beliebigen Stoffes von der Konzentration 1000 Milli-Mol in 1 l bei 0° mit $\mathbf{O}^{0°}_{1000}$, so ist der osmotische Druck $\mathbf{O}^{t°}_{C_m}$ einer Lösung von C_m Millimol in 1 l bei t°

$$\mathbf{O}^{t°}_{C_m} = \mathbf{O}^{0°}_{1000} \cdot \frac{C_m}{1000} \cdot \frac{t + 273}{273}$$

Weiter hat man erkannt, daß Lösungen verschiedener Stoffe bei gleicher Temperatur dann gleichen osmotischen Druck zeigen, wenn sie gleich viel Millimol gelösten Stoffes in 1 l enthalten. Ist die Konzentration = 1000 Millimol in 1 l, so ist der osmotische Druck bei 0° immer = 22,412 Atmosphären, völlig unabhängig von der besonderen Natur des gelösten Stoffes. Wir können demnach den Wert 22,412 Atmosphären in die letzte Formel für jene Größe einsetzen, die dort mit $\mathbf{O}^{0°}_{1000}$ bezeichnet ist, und gelangen damit zu folgendem allgemein gültigen Ausdruck

$$\mathbf{O}^{t°}_{C_m} = 22{,}412 \cdot \frac{C_m}{1000} \cdot \frac{t + 273}{273}$$
$$= 8{,}210 \cdot 10^{-5} \cdot C_m (t + 273),$$

welcher gestattet, den osmotischen Druck (in Atmosphären) für jede beliebige Lösung aus ihrer Konzentration C_m (in Millimol pro Liter) und aus ihrer Temperatur zu berechnen.

Der Wert der mitgeteilten Formel ist genau gleich dem Wert für den barometrisch meßbaren Gasdruck, den m Millimol eines beliebigen Gases ausüben, wenn sie bei t° auf den Raum eines Liters zusammengedrückt sind. Bei jenen idealen Lösungen, von denen wir hier sprechen, ist also der osmotische Druck gleich dem Druck, den der gelöste Stoff im gasförmigen Zustande bei einem Volum gleich dem der Lösung bei der gleichen Temperatur ausüben würde.

Diese Übereinstimmung hat J. H. van't Hoff[1]) theoretisch begründet und an der Hand vorhandenen Versuchsmaterials bestätigt gefunden. Lösungen jedoch, die praktisch nicht mehr als ideale im oben angegebenen Sinne angesehen werden können, entsprechen der Gesetzmäßigkeit nicht mehr. Bei den konzentrierten Lösungen der Nichtelektrolyte ließen sich durch Beachtung der bei ihnen eingetretenen Assoziation und Solvatbildung die Abweichungen befriedigend aufklären[2]).

[1]) Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. 1886, 21, No. 17. — Neu gedruckt in deutscher Übersetzung von G. Bredig in Ostwalds Klassikern der exakten Wissenschaften Nr. 110.

[2]) A. Findlay, Der osmotische Druck. Deutsch von G. Szivessy. 1914.

Elektrolyte zeigen schon in ihren verdünnten Lösungen Unstimmigkeiten gegenüber dem Grundgesetz. Diese verschwinden, sobald man die Dissoziation gebührend berücksichtigt. Man braucht in unserer Formel nur anstelle des Konzentrationswertes C_m, der die Anzahl der in 1 l aufgelösten Milli-Mol des Stoffes bezeichnet, einen anderen Konzentrationswert C_o einzusetzen. Derselbe soll die Summe der ungespaltenen Molekeln und der durch Dissoziation entstandenen Ionen, gemessen in Milli-Mol bzw. mg-Ion, bedeuten. Es gilt dann für Elektrolytlösungen die Gesetzmäßigkeit

$$O^{t^\circ}_{C_m} = 8{,}210 \cdot 10^{-3} C_o (t + 273).$$

Man hat demnach zwei abweichende Konzentrationsbegriffe von einander zu unterscheiden: 1. die „molare Konzentration" C_m, die sich ergibt aus der Zahl der Milli-Mol des Stoffes, die behufs Herstellung der Lösung zu 1 l aufgelöst wurden, und die bei ihrer chemischen Analyse als unmittelbarer Ausdruck ihrer Zusammensetzung gefunden wird. 2. die „osmotische Konzentration" C_o [1], welche — wie schon gesagt — der Summe der ungespalten gebliebenen Molekeln und der aus den gespaltenen hervorgegangenen Ionen entspricht. Die erste Größe ist gewissermaßen der Ausdruck der chemischen, der zweite derjenige der physikalischen Zusammensetzung der Lösung. Zwischen beiden Konzentrationsgrößen besteht folgende Beziehung

$$C_o = C_m [1 + (n - 1) \alpha].$$

Hierin bedeutet α den Dissoziationsgrad und n die Anzahl der Ionen, in die je eine Molekel des gelösten Stoffes bei der Dissoziation zerfällt. Die molare Konzentration einer Natriumchloridlösung, die durch Auflösen von 100 Milli-Mol zu 1 l erhalten wird, beträgt demnach 100 Milli-Mol, die osmotische Konzentration derselben Lösung ist, da ihr Dissoziationsgrad $\alpha = 0{,}849$ und da ferner eine Molekel Natriumchlorid in je 2 Ionen zerfällt ($n = 2$), gleich 184,9 Milli-Mol + mg-Ion. Eine Natriumsulfatlösung, die durch Auflösen von 100 Milli-Mol Salz zu 1 l bereitet ist, besitzt gleichfalls eine molare Konzentration von 100 Milli-Mol; aber ihre osmotische Konzentration ist — wegen $\alpha = 0{,}640$ und $n = 3$ ($Na_2SO_4 \rightleftarrows 2 Na^{\cdot} + SO_4''$) — gleich 228 Milli-Mol + mg-Ion.

Bei Lösungen von Nichtelektrolyten, d. h. Stoffen, die nicht dissoziiert sind, ist $\alpha = 0$ und mithin

$$C_o = C_m.$$

Die osmotische Konzentration ist bei ihnen gleich der molaren Konzentration.

Die angestellten Betrachtungen hatten ergeben, daß der osmotische Druck aus der osmotischen Konzentration durch einfache Multiplikation mit einem konstanten, nur mit der Temperatur veränderlichen Faktor berechnet werden kann. War ersterer ein direktes Maß für die osmotischen Kräfte, so erweist sich infolge dieser Abhängigkeit nunmehr indirekt auch die osmotische Konzentration als eine geeignete Maßgröße.

Befinden sich auf den beiden Seiten einer durchlässigen Membran Lösungen von verschiedenen osmotischer Konzentration, so findet Osmose statt. Diese vollzieht sich so, daß vorwiegend zunächst Wasser von der Seite geringerer osmotischer Konzentration nach derjenigen der höheren hinüberwandert. Aber mit dem so erzielten Ausgleich des osmotischen Gesamtdruckes ist der Vorgang noch nicht beendet. Es setzt sich vielmehr ein osmotischer Austausch der gelösten Stoffe so lange fort, bis

[1] Der Ausdruck osmotische Konzentration ist von H. J. Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften 1902, I, 14 eingeführt worden.

auch die osmotischen Teildrucke, und mit ihnen die osmotischen Konzentrationen jedes einzelnen gelösten Bestandteils, zu beiden Seiten der Membran die gleichen geworden sind. Sind wäßrige Lösungen gleicher osmotischer Konzentration durch eine halbdurchlässige Membran getrennt, so beschränkt sich die Osmose auf den zuletzt erwähnten Ausgleich der etwa verschiedenen Teildrucke; ein Ausgleich des Gesamtdrucks ist nicht erforderlich, da in dieser Beziehung ja schon von vornherein Übereinstimmung herrscht. Deshalb fällt auch die Ab- und Zuwanderung von Wasser und die mit ihr Hand in Hand gehende wesentliche Änderung der Lösungsvolumen fort. Auf die biologische Bedeutung all dieser Vorgänge, insbesondere auf die Rolle, einzugehen, die sie gegenüber den Problemen der Resorption und Sekretion spielen, ist an dieser Stelle nicht der Ort.

Lösungen von gleicher osmotischer Konzentration, und folglich auch von gleichem osmotischen Druck, bezeichnet man bekanntlich als isotonisch. Ferner versteht man unter hypotonischen Lösungen solche, deren osmotische Konzentration niedriger ist, als diejenige einer zum Vergleich herangezogenen anderen Lösung, und unter hypertonischen solche, deren osmotische Konzentration die einer Vergleichslösung übertrifft. In diesem ursprünglichen Sinne der Definitionen haben wir es mit relativen Begriffen zu tun. In wachsendem Maße ist jedoch die Medizin dazu übergegangen, ihnen eine absolute Bedeutung beizulegen, indem sie als Vergleichsflüssigkeit ein für allemal das Serum des menschlichen Blutes wählte. Die osmotische Konzentration des letzteren ist ziemlich konstant etwa gleich 306 Milli-Mol + mg-Ion in 1 l, entsprechend einem osmotischen Druck von 7,70 Atmosphären bei Körpertemperatur.

Die zuletzt angestellten Betrachtungen sind wohl geeignet, die Bedeutung der osmotischen Konzentration in das rechte Licht zu setzen. Die Balneologie im besonderen wird ihrer Kenntnis bei den Mineralwässern nicht entraten können, weil ohne sie eine geeignete Vorstellung über das zu erwartende Verhalten im Organismus und über die damit zusammenhängende pharmakologische Wirkung nicht gewonnen werden kann. Somit haben auch die Methoden zur Bestimmung der osmotischen Konzentration sehr erhebliches praktisch-balneologisches Interesse.

Solcher Methoden haben wir bisher zwei kennen gelernt. Einmal kann man mittels der beschriebenen Zellen mit halbdurchlässiger Wand den osmotischen Druck direkt ermitteln und aus dem Ergebnis die osmotische Konzentration mittels der Formel berechnen. Die Arbeitsweise ist mit sehr erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft, denn einmal ist die Herstellung guter Kupferferrozyanid-Zellen sehr schwierig, und zum anderen sind diese durchaus nicht allen Lösungen gegenüber wirklich halbdurchlässig. So kommt das Verfahren für praktisch balneologische Arbeiten nicht in Betracht.

Zum zweiten kann man bei Lösungen von Elektrolyten aus der durch Messung gefundenen elektrischen Leitfähigkeit den Dissoziationsgrad α ermitteln, und aus diesem und aus der durch quantitative Analyse festgestellten molaren Konzentration nach der vorhin angegebenen Formel $C_o = C_m [1 + (n - 1)\alpha]$ berechnen.

Wesentlich einfacher, und ohne alle Zwischenrechnungen direkt zu dem gesuchten Ergebnis führend, ist ein Verfahren, das auf der Bestimmung des Gefrierpunktes beruht. Löst man in einem beliebigen Lösungsmittel einen beliebigen Stoff auf, so wird der Gefrierpunkt der Lösung gegenüber dem des reinen Lösungsmittels erniedrigt. Wie zuerst F. M. Raoult (1887) auffand, steht der Betrag dieser Gefrierpunktserniedrigung in geradem Verhältnis zur osmotischen Konzentration. Für wäßrige Lösungen insbesondere gilt, daß für je ein in 1 l Wasser aufgelöstes Milli-Mol

oder mg-Ion eines beliebigen Stoffes der Gefrierpunkt um den gleichförmigen Betrag von 0,00185° sinkt. Zeigt also eine wässerige Lösung den Gefrierpunkt $-t$, so ist — da das reine Wasser bei 0° gefriert — ihre Gefrierpunkterniedrigung $= \Delta$ und ihre osmotische Konzentration folglich

$$C_o = \frac{\Delta}{0,00185} = 540,5\,\Delta$$

Setzt man diesen Wert in die vorhin aufgestellte Formel für die Berechnung des osmotischen Druckes ein, so gewinnt sie die Form:

$$O^{t}_{C_{os}} = 8,210 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\Delta\,(t + 273)}{0,00185} = 0,04438\,\Delta\,(t + 273)$$

Mittels der eben wieder gegebenen Ausdrücke kann man jederzeit aus dem Ergebnis der Gefrierpunktbestimmung einer wässerigen Lösung, ohne Beanspruchung irgend welcher weiteren Hilfsmittel oder Hilfsgrößen, je nach Bedarf die osmotische Konzentration und den osmotischen Druck berechnen.

Hierzu ist freilich zu bemerken, daß die Formeln in der hier mitgeteilten Gestalt nicht streng richtig sind. C_{os} bedeutet nämlich in diesen Betrachtungen nicht genau dasselbe, wie in den vorhergehenden Erörterungen über den osmotischen Druck. Bei diesen bezogen wir die Konzentrationsangabe auf 1 l Lösung (Arrheniussche Konzentration), während es für die Ermittlung der Gesetzmäßigkeiten, welche die Gefrierpunkterniedrigung betreffen, nötig ist, die Konzentration auf 1 l Lösungsmittel (Raoultsche Konzentration) zu beziehen. Die Unterschiede zwischen beiden Konzentrationsangaben sind nur bei hoheren Konzentrationsgraden praktisch von Bedeutung. In der Balneologie können sie bei den meisten gewöhnlichen Mineralquellen vernachlässigt werden, fordern hingegen bei den an gelösten Stoffen reichen Solquellen und bei den Mutterlaugen gebührende Berücksichtigung.

Dies geschieht in folgender Weise. Bezeichnet man mit S das spezifische Gewicht der Lösung, und mit p den Gehalt derselben an gelösten Stoffen, ausgedrückt in Gramm pro Liter Lösung, so ist der korrigierte, und danach auf Arrheniussche Konzentration bezogene Wert für

$$C_o = 0,5405\,\Delta\,(1000\,S - p)$$

und ferner für

$$O^{t}_{C_{os}} = 4,438 \cdot 10^{-5}\,\Delta\,(1000\,S - p)\,(t + 273)$$

Die Anbringung der in diesen Formeln zum Ausdruck gebrachten Korrektur ist bei Solquellen nur dann nötig, wenn die Menge der gelösten Stoffe 30 g in 1 l überschreitet, bei Mutterlaugen nur dann, wenn sie mehr als 50 g gelöste Stoffe in 1 l enthalten. Bei geringeren Konzentrationen bleibt der durch Vernachlässigung der Korrektur begangene Fehler unter einem Prozent zurück. Bei Bitterwässern ist, auch bei sehr hoher Konzentration, die Korrektur in allen Fällen zu entbehren, weil bei der Besonderheit ihrer Zusammensetzung die durch die einzelnen Bestandteile bedingten Fehler sich praktisch ausreichend ausgleichen.

2. Begriffsbestimmung und Abgrenzung der Mineralwässer.

„Mineralquellen sind tropfbare atmosphärische Niederschläge, welche bis zu größerer oder geringerer Tiefe in den Boden niedergehen, in demselben die sie charakterisierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften — der Temperatur, der

fixen und gasförmigen Bestandteile — aufnehmen und mit denselben beladen an die Oberfläche kommen.[1] Diese Begriffsbestimmung, die einer der Pioniere der wissenschaftlichen Bäderforschung, **Josef Seegen**[1]), in seiner Habilitationsschrift als Dozent der Balneologie an der Wiener Universität aufgestellt hat, scheint auf den ersten Anblick auch heute noch zu genügen und erst bei näherer Prüfung ergeben sich Gesichtspunkte, die eine andere Formulierung wünschenswert machen.

Ein erster Einwand entspringt den Grundsätzen allgemeiner wissenschaftlicher Methodik, die verlangen, daß eine Begriffsbestimmung sich nicht auf Vorstellungen über die Entstehungsweise des zu definierenden Gebildes aufbaut. Denn solche Vorstellungen sind stets mehr oder minder hypothetischer Natur, und können — auch wenn sie noch so gesichert erscheinen — mit dem Fortschreiten unseres Wissens unter Umständen als irrig erkannt und beseitigt werden. Statt auf eine derartige, dem Wechsel unterworfene — oder doch zum mindesten demselben ausgesetzte — Grundlage, muß eine gute Begriffsbestimmung auf objektiven Merkmalen beruhen.

Ein zweiter Einwand ergibt sich daraus, daß die in Rede stehende Definition die Mineralquellen nicht so abgrenzt, wie es die besonderen Anforderungen der Balneologie verlangen, d. h. derjenigen Wissenschaft, die sich der Begriffsbestimmung bedienen soll. **Seegen**[2]) zieht die Folgerungen seines Standpunktes selbst, wenn er ausführt: „Mineralwässer im naturhistorischen Sinne sind alle jene, die im Gegensatze zu dem destillierten oder dem fast analogen Meteorwasser, nebst den Wasserelementen auch noch Mineralstoffe, fixe und gasförmige, die der Boden geliefert, in Auflösung enthalten. Das Wasser unserer sogenannten süßen Quellen, das in einem Pfunde einige wenige Gran Mineralstoffe enthält, ist im wissenschaftlichen Sinne ebenso sehr eine Mineralquelle, als es die an Salzen reiche und fast gesättigte Sole ist, und das kapillare Wasseräderchen, welches der Pflanze die Mineralstoffe des Bodens zuführt, hat dieselbe wissenschaftliche Berechtigung auf den Namen eines Mineralwassers, wie der im mächtigen Strahl emporgeschnellte Sprudel Karlsbads."

In der Tat, es ist in Übereinstimmung mit dem Inhalt dieser Sätze zuzugeben, daß im eigentlichen, strengen, den sprachlichen Inhalt des Wortes ausschöpfenden Sinne alle in der Lithosphäre vorkommenden Wasser, im Gegensatz zum atmosphärischen Wasser, Mineralwasser sind, denn sie alle — Grundwasser, Quellwasser und Oberflächengewässer — sind nicht chemisch reines Wasser, sondern eine Auflösung von Mineralstoffen in Wasser. Auf diesen Standpunkt haben sich wirklich auch manche **Geologen** — den Bedürfnissen ihrer Disziplin entsprechend — gestellt. Eine solche rein theoretisch abstrahierte Festsetzung des Begriffs muß aber auf das Bereich der Geologie beschränkt bleiben und hat mit Recht keinen Eingang in die Balneologie und in die Verkehrsauffassung des täglichen Lebens gefunden. Die **Balneologie**, die sich der Mineralquellen als eines spezifischen, **von den gewöhnlichen Wässern verschiedenen** Heilfaktors bedient, hat um deswillen Ursache genug, über die qualitative Übereinstimmung aller natürlichen Wasser hinwegzusehen, und den quantitativen Unterschieden nachzugehen, die eine Scheidung der Mineralwässer von den gewöhnlichen Wässern erlauben.

Bei dieser Betonung der Heilpotenz der Mineralwässer darf man nun freilich nicht in den Fehler verfallen, sie als das charakteristische und maßgebende Merkmal anzusprechen. Im Gegenteil: nicht jede **Heilquelle** ist auch eine **Mineralquelle**! Zweifellos werden öfter Quellen erfolgreich als Kurmittel benutzt, die sich durch nichts

[1]) Die naturhistorische Bedeutung der Mineralquellen. 1854, S. 10.
[2]) a. a. O. S. 52.

von den gewöhnlichen Wässern unterscheiden. Sollen sie um dieser ihrer Verwendung willen, die anerkanntermaßen auf eine Wasserwirkung und eine Wirkung der niedrigen Temperatur hinauskommt, mit den wahren Mineralwässern zusammengeworfen werden, die um der Besonderheit ihrer mineralischen Beschaffenheit willen auch zu einem besonderen Werkzeug in der Hand des Arztes geworden sind? Nach unserem Gefühl wird jeder Unbefangene diese Frage verneinen[1]) und wird anerkennen, daß das besondere Werkzeug auch einer besonderen Stellung im System wissenschaftlicher Betrachtung bedarf. Mehr als irgend sonst heißt es hier: Teile und herrsche, oder vielmehr: eine sachgemäße Einteilung des Stoffes ist die Grundlage für seine wissenschaftliche Beherrschung.

Will man also eine Unterscheidung machen, und will man dieser, der zuvor aufgestellten Forderung entsprechend, objektive Merkmale zugrunde legen, so kann über die geeignete Form der Definition kaum ein Zweifel bestehen. Vom chemischen Standpunkt unterscheidet sich ein Mineralwasser von den gewöhnlichen Quell- und Brunnenwässern

entweder durch einen hohen Gehalt an gelösten Stoffen,
oder durch den Gehalt an seltener vorkommenden Stoffen,
oder durch die Temperatur.

Dieselben Merkmale sind es auch, die die Begriffsbestimmung des Deutschen Bäderbuches[2]) heranzieht, und man wird in der gesamten neueren chemischen Literatur kaum eine finden, die nicht auf dieselben Kennzeichen zurückgriffe, so daß keine anderen als rein formale Abweichungen von der hier gewählten Ausdrucksweise zu verzeichnen sind. Aber diese Festsetzungen bedürfen noch einer näheren Auslegung, insbesondere einer zahlenmäßigen Begrenzung, für die vor kurzem Vorschläge von L. Grünhut[3]) begründet worden sind. Wir folgen hier seinen Auseinandersetzungen.

Mit Beziehung auf das erste Merkmal ist zunächst zu fragen, was unter einem hohen Gehalt an gelösten Stoffen zu verstehen ist. Ausdrücklich sei zuvor hervorgehoben, daß der Begriff „Stoffe" zwar nicht nur feste, sondern auch gasförmige umfaßt, daß wir uns bei Beantwortung der Frage aber zunächst auf die festen Stoffe beschränken. Das deutsche Bäderbuch stellt eine Grenzzahl von 1 g gelösten festen Stoffen in 1 kg auf und scheidet mittels derselben die einfachen kalten Quellen — von denen weiter unten noch zu sprechen sein wird —, die einfachen warmen Quellen, die einfachen Säuerlinge, die einfachen Eisenquellen und Schwefelquellen einerseits von den erdigen Säuerlingen, alkalischen Quellen, Kochsalzquellen und Bitterquellen andererseits. Die Überschreitung dieses Grenzwertes ist also das allgemeine Merkmal für diejenigen Wässer, die um ihres „hohen" Gehaltes an gelösten Stoffen willen den Mineralwässern zuzurechnen sind. Bei dem Gebrauche dieser Zahl wird man sich daran erinnern müssen, daß unter der „Summe der gelösten festen Stoffe" der Wert zu verstehen ist, der durch wirkliche Summierung der analytisch bestimmten Einzelbestandteile erhalten wird, also ein Wert, der — wegen der Eigen-

[1]) Schon vor Jahrzehnten sagte Scudamore: „Im weiteren Sinne des Wortes könnten alle Wässer außer dem Regenwasser Mineralwasser genannt werden, aber im Sinne ärztlicher Wissenschaft ist diese Bezeichnung auf solche Wässer beschränkt, die um ihres Mineralstoffgehaltes, um ihrer gasförmigen Bestandteile oder um ihrer Temperatur willen von merklicher Wirkung auf die menschliche Konstitution befunden wurden." Vgl. B. M. Lersch, Hydrochemie 1864, S. 7.

[2]) Deutsches Bäderbuch 1907, S. XXXVII.

[3]) Zeitschrift für Balneologie 1911/12, 4, 433 u. 470.

schaften des fast niemals fehlenden Hydrokarbonat-Ions — nahezu ausnahmslos höher sein wird, als der vom Analytiker direkt ermittelte, bei 180° getrocknete Abdampfrückstand des Wassers.

Grenzzahlen haben immer etwas Gewaltsames; die Natur kennt die Scheiden nicht, die der menschliche Forschergeist mit seinem Bedürfnis, zu klassifizieren, künstlich aufrichtet! Deshalb bietet der Gebrauch von Grenzzahlen leicht Schwierigkeiten dar, sobald es sich um Grenzfälle handelt. Man würde es auch im vorliegenden Falle als sonderbar empfinden, sollte man einem Wasser mit 0,99 gelösten festen Stoffen in 1 kg den Mineralwassercharakter bestreiten, einem solchen von 1,01 g hingegen denselben zugestehen müssen. Zum Glück gewinnt dieses Bedenken kaum jemals praktische Bedeutung, vielmehr tut die Natur — und das steht, wie Grünhut zeigte, in Beziehung zu den geologischen Vorgängen bei der Bildung der Mineralquellen —, wenn sie in der Zusammensetzung eines Wassers den Grenzwert von 1 g einmal überschreitet, meist auch einen erheblichen Schritt darüber hinaus, derart, daß wir, mit verschwindend wenig Ausnahmen, einerseits nur Wässer mit weniger als 1 g und andererseits solche mit mehr als 2,5 g gelösten festen Stoffen in 1 kg kennen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Grenzzahl von 1 g gelösten festen Stoffen in 1 kg durchaus geeignet ist, als nähere Auslegung des Attributes „hoch" in der vorhin gegebenen Definition herangezogen zu werden, zumal sie in der Regel ziemlich wesentlich überschritten wird, und weil auch in den wenigen Fällen, in denen die Überschreitung minder erheblich bleibt, ausreichende Gründe für ihre Aufrechterhaltung sprechen. Nur eines muß noch ergänzend hinzugefügt werden: das Wasser muß seinen hohen Mineralstoffgehalt mineralischen Schichten verdanken; Wässer, die etwa durch Zusammentreffen mit organisch verunreinigten, Urin- und Kotreste enthaltenden Oberflächenschichten zu hohem Chlorid-, Sulfat- oder Nitratgehalt gelangt sind, wird man niemals als Mineralwässer ansprechen dürfen.

Aber nicht nur ein hoher Gehalt an festen, auch ein hoher Gehalt an gelösten gasförmigen Stoffen — und zwar unter Umständen an diesen allein — reicht aus, einem Wasser Mineralwassercharakter zu verleihen. Von solchen gasförmigen Stoffen kommt an dieser Stelle nur das Kohlendioxyd in Betracht, weil kein anderes Gas in Mengen im Wasser sich findet, die absolut als „hoch" bezeichnet werden können. Man wird im allgemeinen nicht fehl gehen, wenn man ein Wasser mit mehr als 0,25 g freiem Kohlendioxyd in 1 kg um dieses seines Gasgehaltes willen bereits den Mineralwässern zurechnet, und man wird auch hier meist darauf zählen können, daß, wenn einmal reichlich Kohlendioxyd überhaupt vorhanden ist, dann auch jener Grenzwert praktisch wesentlich überschritten ist.

Als zweites Merkmal für den Mineralwassercharakter nennt die Definition den Gehalt an seltener vorkommenden Stoffen. Gemeint sind solche Stoffe, die man ursprünglich nur gelegentlich der besonders umfassenden und sorgfältigen chemischen Prüfung aufgefunden hatte, der man anerkannte Mineralquellen — im Gegensatz zu gewöhnlichen Wässern — zu unterwerfen pflegte: Stoffe, die man teilweise, und mit Recht, auch in Beziehung zur spezifischen Wirkung der Mineralwässer setzt. Als derartige, Mineralwässer im allgemeinen oder auch bestimmte Klassen derselben kennzeichnende Stoffe sah man an: Lithium-, Baryum-, Strontium-, Ferro- (und auch Ferri-), Mangano-, Brom-, Jod-, Fluor-, Hydrophosphat- und Hydroarsenat-Ion (bzw. auch arsenige Säure), ferner Hydrosulfid-Ion, Borsäure,

Schwefelwasserstoff, teilweise sogar auch Stickstoff. Ihnen gesellen sich neuerdings noch die radioaktiven Stoffe hinzu.

Eine nähere Prüfung der obwaltenden Verhältnisse führt zu der Feststellung, daß die bloße Tatsache des Vorkommens eines oder auch mehrerer der genannten Stoffe noch nicht genügt, einem Wasser Mineralwassercharakter zu verleihen, daß vielmehr auch hier die Menge, in der sie sich finden, die maßgebende Rolle spielt. Das wird am deutlichsten klar mit Beziehung auf das Eisen und das Mangan, von deren ersterem wir längst wissen, daß es auch in gewöhnlichen Quell- und Brunnenwässern eine weite Verbreitung besitzt und für deren zweites neuere Untersuchungen in großem Umfange ein gleiches erwiesen haben. Aber auch kaum ein anderer der aufgezählten Stoffe wird als spezifisch, als den Mineralwassercharakter absolut bestimmend angesehen werden dürfen. Auch sie finden sich in den gewöhnlichen Wässern vor, und es bedarf zu ihrem Nachweis in diesen nur derselben geschärften Methodik, die man sonst ausschließlich der Analyse der Mineralwässer angedeihen läßt[1].

Aus alledem folgt, daß auch mit Beziehung auf die „seltenen" Bestandteile es nur die Quantität derselben sein kann, die gegebenenfalls erlaubt, einem Wasser, ohne daß andere Gründe dafür vorlägen, das Prädikat Mineralwasser zuzuerkennen, und so erwächst die Aufgabe, für jeden der genannten Stoffe zahlenmäßig diese Quantität zu begrenzen.

Widmet man sich der Bearbeitung dieses Gegenstandes, so drängt sich zuerst die Wahrnehmung auf, daß sich für manche „seltenen" Bestandteile überhaupt keine derartige Grenze ziehen läßt. Das erweist Grünhut z. B. für Hydrophosphat-Ion, ferner für Mangano-Ion und schließlich auch für gasförmigen Stickstoff. Meistens gilt auch das gleiche für Baryum- und Strontiumverbindungen. Sie finden sich in wesentlichen, für unsere Zwecke bedeutungsvollen Mengen nur in typischen Kochsalzquellen, zumeist in solchen von hoher Gesamtkonzentration, also in Quellen, deren Mineralwassercharakter auch sonst wohl verbürgt ist. Wenn Grünhut schließlich dennoch — trotz des mangelnden Bedürfnisses — die weiter unten folgenden Grenzzahlen für die genannten Bestandteile aufgestellt hat, so geschah das, weil sie sich relativ leicht und sicher aus dem vorliegenden Analysenmaterial gewinnen lassen.

Nur für zwei der nunmehr noch eine Besprechung fordernden Bestandteile waren bereits Grenzwerte in der Literatur angegeben, für das Eisen und für den — teils in Form von Hydrosulfid-Ion, teils als freien Schwefelwasserstoff, zuweilen auch als Thiosulfat-Ion sich findenden — Gesamtschwefel. Für ersteres ließ sich der Grenzwert von 10 mg Ferro- bzw. Ferriion, nach dem das deutsche Bäderbuch die Frage der Zugehörigkeit zu den Eisenquellen entscheidet, auch im Sinne der hier erörterten Abgrenzung verwerten. Und für den Gesamtschwefel erwies sich der Wert von 1 mg in 1 kg in gleicher Weise brauchbar, den früher einmal Reumont für die Abgrenzung der Schwefelquellen empfohlen hatte. Nur die eine Einschränkung ist — entsprechend einer anderen, zuvor gemachten — hinzuzufügen: der Schwefelgehalt darf nicht den oberflächlichen Stätten organischer Verschmutzung, faulender Dejektionen entstammen.

Um auch für die übrigen in Betracht zu ziehenden Stoffe geeignete Grenzwerte aufzufinden, hat Grünhut Zusammenstellungen entworfen, in denen er die analytisch bei den wichtigsten Wässern gefundenen Mengen arithmetisch ordnete. Bei der

[1]) Vgl. auch E. Hintz, Zeitschrift für Balneologie 1910/11, 3, 44.

Durchsicht dieser Reihen zeigte sich — und ein Blick auf die entsprechenden Gruppierungen bei Kossmann[1]) wird es dem Leser bestätigen —, daß jedesmal zunächst eine Folge zusammenhängender niedriger Werte sich ergibt, auf die alsdann erst — meist mit plötzlichem Sprung, oder höchstens durch vereinzelte Übergänge überbrückt — höhere Gehalte folgen. An der Stelle dieser deutlichen Unstetigkeit hat Grünhut den Einschnitt zwischen gewöhnlichen Wässern und Mineralwässern sehen zu müssen geglaubt und ist so zu den Grenzwerten der weiter unten folgenden Tafel gelangt, von denen er allerdings den für Fluor-Ion — weil auf ein sehr geringes Material gestützt — nur mit besonderem Vorbehalt benannt hat.

Zu den sogenannten „seltenen" Stoffen rechnet man häufig auch jene, denen als Träger der Radioaktivität vielfach erhebliche Bedeutung beigemessen wird und deren Gegenwart man öfter in die nächste Beziehung zu der Heilwirkung der Mineralwässer bringt, so daß man in manchen Kreisen — wiederum infolge der unzweckmäßigen Vermengung der Begriffe Heilwasser und Mineralwasser — geneigt war, jedes Wasser, in dem radioaktive Stoffe sich nachweisen lassen, für ein Mineralwasser zu erklären. Davon kann aber nicht entfernt die Rede sein, denn auch die radioaktiven Stoffe — diejenigen der Radiumreihe, wie der Thoriumreihe — sind als weit verbreitet in gewöhnlichen Wässern, nahezu als ubiquitär, erwiesen; es muß also auch hier eine gewisse Mindestgrenze überschritten sein, ehe einer Zuweisung zu den Mineralwässern Berechtigung zugesprochen werden kann. Die nähere Festsetzung einer derartigen Grenze läßt sich zurzeit nur für Radium-Emanation durchführen, auf die allein sich nahezu alle die zahlreichen, in der Literatur mitgeteilten Werte für „Mache-Einheiten" beziehen; für das Vorkommen der anderen radioaktiven Stoffe fehlen noch ausreichende quantitative Angaben. Dem betreffenden Grenzwert für Radium-Emanation schreibt Grünhut die Größenordnung von 3.5 Mache-Einheiten zu; er hält also ein Wasser um seines Gehaltes an Radium-Emanation willen nur dann für ein Mineralwasser, wenn dieser Grenzwert überschritten ist.

Alle vorangehenden Ausführungen bezogen sich ausschließlich auf das Vorkommen einzelner Elementarbestandteile bzw. Ionen im Wasser; nunmehr muß noch von einer bestimmten gegenseitigen Beziehung der Stoffe die Rede sein, deren Obwalten vielfach als maßgebendes Merkmal eines Mineralwassers angesehen wird. Wir meinen den Fall, daß ein Wasser in jenem engeren Sinne „alkalisch" ist, den die Balneologie diesem Ausdruck gemeinhin unterlegt, und den wir im nächsten Abschnitt näher definieren werden, wenn wir, gelegentlich der Einteilung der Mineralwässer, von den alkalischen Quellen handeln. Bei der seither üblich gewesenen Berechnung der Mineralwasseranalysen auf Salze ergab sich ein, dieser „engeren Alkalität" entsprechender Gehalt an Natriumhydrokarbonat, und es besteht nun bei einigen Forschern die Meinung, Wässern, die im eben angeführten Sinne Natriumhydrokarbonat „enthalten", sei bereits dadurch allein der Mineralwassercharakter aufgeprägt. Eine nähere Prüfung ergibt jedoch, daß auch hier die Zuteilung zu den Mineralwässern an das Überschreiten einer bestimmten Grenze gebunden ist, die Grünhut auf Grund einer sorgfältigen Sichtung des vorliegenden Analysenmaterials bei 4 Millival in 1 kg gezogen hat.

Hiermit kann die Besprechung der zweiten Gruppe von Merkmalen beschlossen werden und wir wenden uns nunmehr dem dritten Kennzeichen zu: der höheren Temperatur. Die üblichen Definitionen sagen hierzu, daß ein Wasser dann als

[1]) B. Kossmann, Die Mineraltrinkquellen Deutschlands 1897, S. 149—182.

ein Mineralwasser angesehen werden solle, wenn seine Temperatur höher ist als die mittlere Jahrestemperatur des Ortes seines Vorkommens; sie wollen aber damit selbstverständlich nicht ausdrücken, daß jeder noch so geringe Temperaturunterschied in dieser Beziehung als maßgebend herangezogen werden dürfe. Der Satz ist vielmehr dahin auszulegen, daß die Quellentemperatur wesentlich höher sein müsse als die mittlere Jahrestemperatur der Ursprungsstelle, und daß sie durch den stündlichen und täglichen Wärmewechsel ihrer Umgebung nur in unerheblichem Maße beeinflußt werden dürfe.

Wollte man diese Auslegung nicht gut heißen, so würde man die Anforderungen an ein Mineralwasser doch allzu niedrig bemessen. Die mittlere Jahrestemperatur beträgt für den größten Teil Deutschlands 8—9°, sie erreicht nur in einzelnen Teilen des Westens unseres Vaterlandes 10°, und sie sinkt anderorts bis zu 7° und in den Gebirgen noch unter 6° herab. Sollte ein jedes Wasser, dessen Temperatur diese Wärmegrade nur eben überträfe, als Mineralwasser gelten, dann käme diese Geltung nahezu jedem Quellwasser zu, das nicht gerade den alleroberflächlichsten Schichten entstammt. Hieraus geht zur Genüge hervor, daß die Forderung einer höheren Temperatur gar nicht anders gedeutet werden kann, als wie es hier geschieht, d. h. nicht anders als im Sinne einer wesentlichen Abweichung vom Jahresmittel.

Will man auch hier an Stelle des unbestimmten Ausdruckes einen bestimmten Zahlenwert einsetzen, so wird man Grünhuts Vorschlag beitreten, und die Temperatur von 20° annehmen können und somit jedes Wasser, dessen natürliche Wärmegrade, unbehelligt vom Wechsel der Jahreszeiten, diesen Wert überschreiten, als ein Mineralwasser anzusehen haben. Es ist das dieselbe Grenztemperatur, mittels deren das Deutsche Bäderbuch die Thermen von den übrigen Mineralwässern scheidet, und wir haben allerdings die Überzeugung, daß man von einem Wasser, das weder in seiner Gesamtkonzentration noch in seinem Gehalt an „selteneren" Bestandteilen Besonderheiten aufzuweisen vermag, mindestens verlangen muß, daß es eine Therme sei, wenn ihm die Sonderbezeichnung eines Mineralwassers zugebilligt werden soll.

Die hier gegebenen Auseinandersetzungen führen, zusammengefaßt, zu der folgenden

Tafel der Grenzwerte,
welche Mineralwässer von gewöhnlichen Wässern scheiden:

Gesamtmenge der gelösten festen Stoffe	1	g in 1 kg
Freies Kohlendioxyd (CO_2)	0,25	g „ 1 „
Lithium-Ion ($Li^{\cdot}$)	1	mg „ 1 „
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$)	10	„ „ 1 „
Baryum-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	5	„ „ 1 „
Ferro- oder Ferri-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$ bzw. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$)	10	„ „ 1 „
Brom-Ion (Br')	5	„ „ 1 „
Jod-Ion (J')	1	„ „ 1 „
Fluor-Ion (F')	2	„ „ 1 „
Hydroarsenat-Ion ($HAsO_4''$)	1,3	„ „ 1 „
meta-Arsenige Säure ($HAsO_2$)	1	„ „ 1 „
Gesamt-Schwefel (S), entspr. Hydrosulfid-Ion + Thiosulfat-Ion + Schwefelwasserstoff	1	„ „ 1 „
meta-Borsäure (HBO_2)	5	„ „ 1 „
Engere Alkalität	4	Milli-Val in 1 kg, entspr. 0,34 g $NaHCO_3$ in 1 kg
Radium-Emanation	3,5	Mache-Einheiten in 1 Liter
Temperatur		20° Celsius.

Wird einer dieser Werte überschritten, so kann das betreffende Wasser als Mineralwasser angesehen werden.

Die Balneologie bezeichnet von alters her eine bestimmte Klasse von Wässern, die eine niedrige Temperatur und einen niedrigen, unter 1 g in 1 kg zurückbleibenden Gehalt an gelösten festen Stoffen aufweisen, und deren Kohlendioxydgehalt hinter 1 g in 1 kg zurückbleibt, als einfache kalte Quellen oder Akratopegen. Geht man von der durch die vorstehenden Grenzwerte umschränkten Begriffsbestimmung aus, so wird man den Akratopegen die Einreihung unter die Mineralquellen im allgemeinen versagen und sie ihnen nur in vereinzelten Sonderfällen um ihrer sonstigen Beschaffenheit willen zuerkennen dürfen.

Den Charakter als Mineralquelle wird man z. B. unbedingt den Stollenwässern von St. Joachimsthal einräumen, die zwar nur etwa 0,18 g gelöste feste Stoffe und 0,085 g freies Kohlendioxyd in 1 kg enthalten und deren Temperaturen zwischen 5,5° und 14,2° liegen, die aber Radioaktivität im Betrage von 53 bis hinauf zu 1200 Mache-Einheiten aufweisen. Entsprechendes gilt für die Quellen von Tölz. Bei ihnen ist die Menge der gelösten Stoffe nur etwa 0,8 g in 1 kg, der Gehalt an freiem Kohlendioxyd 0,015 bis 0,020 g in 1 kg, die Temperatur 7—8°. Aber sie enthalten etwa 0,001 g Jod-Ion und etwa 0,0011—0,0017 g Gesamtschwefel entsprechende Mengen Hydrosulfid-Ion und Schwefelwasserstoff, und sind deshalb Mineralquellen. Ein weiteres Beispiel liefert die Kainzenquelle des Kainzenbades bei Partenkirchen. Bei einer Temperatur von 8°, einem Gehalt von etwa 0,64 g gelösten festen Stoffen in 1 kg und bei völligem Mangel an freiem Kohlendioxyd ist sie dennoch eine Mineralquelle, weil sie eine engere Alkalität von 9,3 Milli-Val in 1 kg aufweist. Auch einige der Quellen von La Bourboule, die Quellen Fenestre I und Fenestre II, enthalten weniger als 1 g gelöste feste Stoffe, sind aber wegen ihres Gehaltes von 0,00197 bezw. 0,00220 g meta-Arseniger Säure in 1 kg Mineralquellen. Endlich wäre in diesem Zusammenhange auch der Mineralbrunnen von Lauchstädt zu erwähnen, der bei 10° Quellentemperatur und bei 0,84 g gelösten festen Stoffen in 1 kg noch kein Anrecht auf die Bezeichnung Mineralquelle hat, der aber wegen seiner 0,24 g gelösten freien Kohlendioxyds in 1 kg den Mineralquellen bereits recht nahe steht.

Hat also in besonders gelagerten Fällen, wie die, auf welche diese Beispiele hinweisen, zweifellos die Anerkennung als Mineralwasser zu erfolgen, so ist ihnen gegenüber im allgemeinen doch daran festzuhalten, daß beim Fehlen solch besonderer Gründe die Akratopegen keine Mineralquellen sind. Der Standpunkt, auf den wir uns damit stellen, wird bereits von J. Glax[1]) eingenommen, der die Akratopegen ausdrücklich den „gemeinen Süßwasserquellen" gleichstellt. Sichtlich teilt ihn auch das Deutsche Bäderbuch, wenn es von ihnen sagt, sie „stehen den gewöhnlichen Brunnenwässern am nächsten", und wenn es ihnen die sonst „einfach erdig" genannten Quellen hinzurechnet, die in „ihrer Zusammensetzung sich von harten Brunnenwässern nicht wesentlich unterscheiden".

Anders denkt hingegen A. Winckler[2]), der den Mineralwassercharakter für diese Wässer, oder doch wenigstens für einen erheblichen Teil von ihnen wiederholt in Anspruch genommen und neuerdings geradezu die Bezeichnung „mineralarme

[1]) Lehrbuch der Balneotherapie 1897, I, 5.

[2]) A. Winckler, Das deutsche Bäderbuch des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, Allgemeine deutsche Bäderzeitung 1907, Nr. 5(?). — Derselbe, Über mineralarme Mineralwässer, Vortrag, gehalten den 25. September 1913 in Badenweiler auf der 22. Jahresversammlung des Allgemeinen deutschen Bäderverbandes. Ebenda 1913.

Mineralwässer" für sie einzuführen versucht hat. Freilich, was er dieser Gruppe von Mineralwässern nun wirklich zurechnet, und worin er ihre Besonderheit gegenüber den gewöhnlichen Wässern erblickt, darüber ist er nicht zu allen Zeiten der gleichen Meinung geblieben.

In seiner Besprechung des Deutschen Bäderbuches „verdrießen" ihn „die Analysen jener Mineralquellen, die eigentlich keine Mineralquellen sind". „Die meisten Quellen — so heißt es dann weiter —, die als einfache kalte Quellen im Bäderbuche aufgezählt werden, sind nach Ausweis ihrer Analysen gemeines Brunnenwasser. Der Klassifizierende mag gedacht haben: Was ich nicht unterbringen kann, sehe ich als einfache kalte Quelle an. So ist diese Abteilung das Asyl, der Rettungshafen für viele Mineralquellen geworden, die keine Mineralquellen sind."

Wenn man diese Sätze liest, möchte man glauben, Winckler stünde auf genau dem Standpunkt, den wir als den unsrigen soeben auseinandersetzten. Aber wenn er auch die einfachen kalten Quellen, ganz so wie wir, als „Mineralquellen" nicht gelten lassen will, so tadelt er doch andererseits, daß die Chemiker des Bäderbuches die „schwach mineralisierten kalten Quellen, die dem destillierten Wasser nahe stehen", unberücksichtigt ließen. Und diese schwach mineralisierten Quellen definiert er nunmehr als solche mit 0,4 g gelösten festen Stoffen in 1 kg als oberer Grenze.

Zu Zeiten, als Winckler diese Sätze schrieb, vertrat er also sichtlich die Anschauung, daß Wässer mit 0—0,4 g gelösten festen Stoffen in 1 kg zu den Mineralquellen gehören, solche mit 0,4—1,0 g dagegen nicht, wiederum aber diejenigen mit mehr als 1,0 g in 1 kg. Wir unterlassen es, die formal logischen Einwände vorzuführen, die sich gegen eine derartige Abgrenzung ergeben, insbesondere dagegen, daß man die Wässer, die sich durch ein „zu wenig" von den gewöhnlichen Brunnenwässern unterscheiden sollen, mit denen in eine und dieselbe Klasse bringt, deren Merkmal in einem „zuviel" an Mineralstoffen besteht. Nur darauf wollen wir hinweisen, daß es eine sehr erhebliche Zahl gewöhnlicher Trinkwässer gibt, die um vieles weniger als 0,4 g gelöste feste Stoffe in 1 kg enthalten, ja, daß nach H. Klut[1]) die meisten Trinkwässer weniger als 0,3 g Abdampfrückstand pro Liter hinterlassen. Um Einzelbeispiele anzuführen, sei erwähnt, daß das Wiesbadener Wasserleitungswasser höchstens 0,12 g gelöste feste Stoffe in 1 kg, meistens aber nur 0,01—0,06 g enthält. Das Wasser des neuen Nürnberger Wasserwerkes im Pegnitztale enthält 0,15—0,17 g Trockenrückstand in 1 kg. Ferner hat z. B. J. König[2]) — übrigens in ganz anderem Zusammenhange — die Analysen von 62 verschiedenen Trinkwässern, hauptsächlich aus Westfalen, veröffentlicht, unter denen 37 sich befinden, welche unter der Grenze von 0,4 zurückbleiben, und 7 andere, die sie nur eben merklich überschreiten. Diese Beispiele, die leicht vermehrt werden könnten, mögen genügen.

Gegen den Grenzwert von 0,4 g erwachsen aus derartigen Tatsachen doch recht erhebliche Bedenken, und die Besonderheit der durch ihn definierten schwach mineralisierten kalten Quellen gegenüber den gewöhnlichen Brunnenwässern weckt die lebhaftesten Zweifel. Winckler hat denn auch in dem zitierten, 1913 in Badenweiler gehaltenen Vortrage, in dem er die „mineralarmen Mineralwässer" einführte, diese Grenze fallen gelassen und nach anderen Merkmalen gesucht. Damit hängt es zusammen, daß er im einzelnen Fall nun auch über die Zugehörigkeit zu den Mineralwässern ganz anderer Meinung ist als zuvor.

---

[1]) Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft 1909, 19, 145.
[2]) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1904, S. 72.

In der Abhandlung von 1907 hieß es noch, mit Beziehung auf die Aufnahme des Lauchstädter Brunnens im Deutschen Bäderbuch unter die Akratopegen: „Und Lauchstädt? Du lieber Himmel! Selbst aus der wiederausgegrabenen Analyse des braven Marchand von 1843 erhellt nur, daß seine Quelle ein gutes Trinkwasser liefert." In dieser Art geht es noch weiter, gestützt auf Zitate nach dem Grafen Brühl und Wustmann. Der Berliner Theaterintendant und der Leipziger Philologe müssen heran, um zu beweisen, daß Lauchstädt keine Mineralquelle ist. In der Arbeit von 1913/14 sieht das Bild ganz anders aus! „Der Lauchstädter Brunnen hat auch nur 0,8 g Fixa im Liter Wasser aufzuweisen. Soll man ihn deswegen aus der Liste der Mineralwässer streichen oder ihn höchstens um seiner 0,24 g freien Kohlensäure willen wenigstens als den Mineralwässern äußerst nahestehend bezeichnen, wie Dr. Grünhut vorschlägt? Aber das bißchen Kohlensäure kann doch nicht die herrliche Kraft dieses Brunnens hervorbringen, die der große Arzt Professor Friedrich Hoffmann in Halle auf Grund einiger dadurch geschehener Kuren in einer Monographie gepriesen hat. Wir müssen nach wie vor den Vorzug dieses Wassers in seiner, wenn auch spärlichen Mineralisation suchen, worin neben dem Gips Natriumsulfat und Aluminiumsulfat eine Rolle spielen."[1])

Der zuvor als gewöhnliches Trinkwasser verworfene, ist jetzt als Brunnen von herrlicher Kraft anerkannt, und das Wasser mit 0,8 g gelösten festen Stoffen in 1 kg gehört zu denen, die um ihrer „spärlichen Mineralisation" willen unter die „mineralarmen Mineralwässer" einzureihen sind. Der frühere Grenzwert von 0,4 g ist also nicht mehr maßgebend, und die dereinst des Verfassers „verdrießenden" einfachen kalten Quellen sind zu einer wichtigen, besonderen Klasse der Mineralquellen geworden. Und welches sind die objektiven Merkmale, die diese Rangerhöhung bedingen?

Winckler erblickt sie zunächst in einigen seither nach seiner Meinung nicht hinreichend gewürdigten Bestandteilen; und nennt unter diesen zuerst die Kieselsäure. Hier treffen wir bereits unlösbare innere Widersprüche in seiner Beweisführung. Nach seinen eigenen Worten[2]) enthalten die gemeinen Quellen nach Bischof nie unter 0,014, aber auch nie über 0,1 g Kieselsäure im Liter Wasser, und „die meisten kalten Mineralquellen" weisen nur 0,03 g im Liter auf. Aber es gibt auch Ausnahmen; zu ihnen gehört der Glashäger Mineralbrunnen mit 0,083 g meta-Kieselsäure (H_2SiO_3) in 1 kg[3]), und diese Quelle soll um ihres Kieselsäuregehaltes willen eine besondere Heilkraft besitzen. Es ist hier nicht der Ort, nachzuprüfen, in welchem Umfange der Zusammenhang zwischen der Heilkraft, die natürlich an sich nicht bestritten wird, und dem Kieselsäuregehalt als gesichertes Ergebnis wissenschaftlicher Forschung angesehen werden kann. Wir dürfen diese Prämisse ruhig zugeben und müssen dennoch, und zwar auf Grund der oben wiedergegebenen eigenen Mitteilungen Wincklers, feststellen, daß derartige Kieselsäuregehalte von den „meisten kalten Mineralquellen", die ja nur 0,03 g in 1 Liter aufweisen sollen[4]), oft nur knapp erreicht und von den gemeinen Quellen, die bis zu 0,1 g in 1 Liter enthalten, öfter übertroffen werden. Mag also der Kieselsäuregehalt des Glashäger

[1]) S. 15 des Sonderabdruckes.

[2]) S. 11 des Sonderabdrucks.

[3]) Vgl. die Analyse von H. Fresenius, Zeitschrift für Balneologie 1908/9, 1, 411. — Eine Analyse des Instituts für öffentliche Gesundheitspflege in Rostock ergab 1913 0,070 g meta-Kieselsäure.

[4]) 0,03 g Siliziumdioxyd (SiO_2) — und hierauf beziehen sich vielleicht die Angaben Wincklers — sind auch erst 0,039 g meta-Kieselsäure (H_2SiO_3).

Brunnens immerhin entscheidend für seine Heilwirkung sein, im allgemeinen ist er weder ein durchgreifendes Merkmal der einfachen kalten Quellen, noch auch ein Unterscheidungsmal gegenüber den gewöhnlichen Brunnenwässern. Um des Kieselsäuregehalts willen, läßt sich also die Gruppe der „mineralarmen Mineralwässer" nicht aufrecht erhalten.

Auch die Edelgase sieht Winckler[1]) als charakteristische, einen Mineralwassercharakter bedingende Merkmale der Akratopegen an und spricht ihnen vermutungsweise eine Rolle bei der Heilwirkung zu. Quantitative Angaben sind für kalte Quellen nicht beigebracht; unsere Ausführungen in einem der folgenden Abschnitte dieses Buches werden dartun, daß den Edelgasen auf Grund geologischer Beziehungen eine allgemeine Verbreitung in den irdischen Wässern zukommen muß. Sollten kalte Wässer bekannt werden, die einen ganz besonders hohen, sie auszeichnenden Gehalt an Edelgasen bei sonstigem geringen Mineralstoffgehalt haben, so wird man diese gewiß um deswillen ebenso gut zu den Mineralquellen rechnen, wie z. B. die Joachimstaler Stollenwässer um ihres Emanationsgehaltes willen, oder die Tölzer Quellen um des Jod- und Schwefelgehaltes willen. Aber das geht doch nicht an, wegen solcher noch nicht einmal bekannten, nur als möglich vorausgesetzten Ausnahmen die Akratopegen ganz allgemein den Mineralwassern zuzurechnen.

Ein „merkwürdiges elektrisches Verhalten" soll gleichfalls einen Grund für den Mineralwassercharakter der Akratopegen geben. Aber das elektrische Verhalten der Quellwässer aller Art, d. h. ihre elektrische Leitfähigkeit, ist — gemäß den Ausführungen auf S. 139 — lediglich eine Folge ihres Mineralstoffgehaltes bzw. ihres Dissoziationszustandes. Wenn Winckler darauf hinweist, daß das Gasteiner Thermalwasser eine mehrfach größere Leitfähigkeit für den elektrischen Strom aufweist als destilliertes Wasser, und daß diese Eigenschaft beim Erkalten und Wiedererwärmen, ja sogar bei jahrelanger Aufbewahrung des Wassers nicht verloren geht, so vergißt er, daß all das von jedem in der Lithosphäre vorkommenden Wasser in gleichem Umfange gilt, daß es sich also um eine allgemeine Eigenschaft aller Wässer handelt, die Mineralwässer und gemeine Wässer verbindet, nicht aber sie unterscheidet.

Einen letzten Grund für Erhebung der einfachen kalten Quellen zu Mineralwässern findet Winckler endlich darin, daß sie neben den durch die chemische Analyse nachgewiesenen und nachweisbaren Stoffen noch andere, augenscheinlich wirksame, aber noch nicht genügend ergründete Faktoren enthalten. Winckler erinnert an die außerordentliche diuretische Wirkung, die von einigen französischen Autoren dem Wasser von Evian nachgerühmt wird und die er in eigenen Versuchen für das Evianwasser und für das Wasser der Bissinger Auerquelle bestätigt fand. Beide sind sehr schwach mineralstoffhaltige Quellwässer und beide zeigen harntreibende Eigenschaften, die nach Winckler weit über diejenigen des destillierten Wassers hinausgehen, also durch ihren stark hypotonischen Charakter nicht erklärt werden. Er schließt hieraus, daß in diesen Wässern ein besonderer diuretischer Faktor steckt, den man noch nicht kennt.

Es gehört nicht eigentlich zur Zuständigkeit des Chemikers, diese Angaben kritisch zu werten; bei der großen Bedeutung, die ihnen für die in das chemische Gebiet eingreifende Frage nach der Abgrenzung der Mineralwässer zukommt, sei uns, als Chemikern, dennoch ein Wort dazu innerhalb der Grenzen unseres Sachverständnisses verstattet. Wir wollen nur darauf hindeuten, daß die Angaben Wincklers

---

1) S. 23 des Sonderabdrucks.

durchaus nicht ausreichen, eine so auffällige Tatsache, wie die von ihm behauptete, derart zu erweisen, daß sie als sichergestellt gelten könnte. Man erfährt lediglich, wie groß die Urinmengen waren, die in den ersten Stunden nach dem Genuß des Wassers gelassen wurden. Wieviel Versuchsreihen angestellt wurden, wie groß der Grad der Übereinstimmung bei den einzelnen Reihen war, ob — wie es sich für Stoffwechselversuche gehört — die Versuchspersonen in einer Vor- und Nachperiode unter Ersatz von Evian- bzw. Bissinger Wasser durch gewöhnliches Wasser unter sonst gleichen Kautelen untersucht wurden, und welche Wahrnehmungen sich hierbei ergaben: über alles das wird nichts gesagt. Auch über das sonstige Regime der Versuchspersonen fehlt jede Angabe. Solange nicht alles Material in dieser Beziehung in voller Ausführlichkeit veröffentlicht und der kritischen Durchsicht zugänglich gemacht ist, solange kann die über die reine Wasserwirkung hinausgehende diuretische Wirkung jener Wässer nicht als gesichertes wissenschaftliches Ergebnis Geltung beanspruchen.

Aber selbst, wenn sich all das endgültig bestätigte, was Winckler auf Grund seiner Erfahrungen berichtet, nötigt das man wirklich zu solch veränderter Stellungnahme gegenüber den einfachen kalten Quellen, wie sie Winckler befürwortet? Die Sachlage ist doch einfach die: Entweder bewirken alle mineralstoffarmen Wässer jene rätselhafte Diurese, dann handelt es sich eben um eine gemeinsame Eigenschaft der gewöhnlichen Wässer, die vielleicht geeignet ist, sie als beachtenswerten Kurfaktor ins Auge zu fassen, die aber darum immer noch keinen Anlaß gibt, sie mit den objektiv durch höheren Mineralstoffgehalt oder Besonderheit der mineralischen Zusammensetzung oder der Temperatur gekennzeichneten Mineralwässern unter deren Namen zu vereinigen. Das hieße doch, den Grundsatz: lucus a non lucendo zum Grundsatz wissenschaftlicher Benennung erheben, und diese Bedenken werden noch vermehrt angesichts des inneren Widerspruchs, an dem das Wortgebilde „mineralarme Mineralwässer" an und für sich schon krankt.

Bestätigt sich hingegen die unerklärliche harntreibende Wirkung als eine auszeichnende Eigenschaft nur einiger weniger Wässer, so wäre für diese allerdings der Schluß zutreffend, daß wir über ihre Zusammensetzung noch nicht ausreichend unterrichtet sind. Dann wird sich die Wissenschaft aber sicher nicht mit der mystischen Anerkennung unerkannter Momente begnügen, sondern sie wird forschen, bis sie die Besonderheit jener Wässer auch in ihren Ursachen festgelegt hat. Welcher auch diese Ursachen dann sein mögen, sie werden eine Eigenart der betreffenden Wässer bedingen, und sie werden uns gestatten, ihnen um jener Eigenart willen den bevorzugten Platz im System der natürlichen Wässer einzuräumen, den wir beispielsweise auch den Wässern von Joachimstal, Tölz, Kainzenbad, La Bourboule um ihrer besonderen Art willen weiter oben zuerkannt haben.

Wir glauben damit die Besprechung der sogenannten „mineralarmen Mineralquellen" schließen zu können und halten daran fest, daß die einfachen kalten Quellen im allgemeinen keine Mineralquellen sind. In dem folgenden, von der Einteilung der Mineralquellen handelnden Abschnitt wird demnach von ihnen nur insofern die Rede sein, als sie sich durch einen die aufgestellten Grenzwerte übersteigenden Gehalt an seltener vorkommenden Stoffen auszeichnen.

Im übrigen verfehlen wir nicht, ausdrücklich auszusprechen, daß — wenn man auch die Akratopegen im allgemeinen aus der Reihe der Mineralquellen streicht — dennoch ihre Aufzählung und Besprechung in balneologischen Werken volle Berechtigung behält. Sind und bleiben sie doch Quellen, die noch heute, wie von alters her, zu Heilzwecken benutzt werden.

3. Die Einteilung der Mineralquellen.

Jede Wissenschaft ist genötigt, die Gegenstände, mit denen sie sich beschäftigt, zu klassifizieren, d. h. die Fülle derselben nach bestimmten Gesichtspunkten zu ordnen. Es sind im wesentlichen heuristische Bedürfnisse, die in solchen Einteilungsversuchen Befriedigung finden: dem Lernenden sollen die Unterlagen der Forschung in übersichtlicher Anordnung vorgeführt, dem Forscher soll die Verbindung neugewonnener Erkenntnis mit dem Grundstock vorhandenen Wissens erleichtert werden. Keineswegs wird also in den naturkundlichen Wissenszweigen bei Klassifikationsbestrebungen an eine irgendwie geartete „Eingatterung der Natur" gedacht; immer handelt es sich nur um ein didaktisches Hilfsmittel, handelt es sich darum, einer schier unendlichen Mannigfaltigkeit gegenüber die Gesichtspunkte geordneter Übersicht zu gewinnen.

Derart sind auch die Einteilungsbestrebungen in der Balneologie; auch sie stellen sich lediglich in den Dienst didaktischer und methodischer Bedürfnisse. Die Mineralquellen insbesondere müssen in Gruppen zusammengefaßt werden, die Wässer gleicher Art vereinigen und Wässer verschiedener Art trennen. Fragt man, welches Artmerkmal einer solchen Einteilung der Quellen zugrunde gelegt werden soll, so könnte man, vom Standpunkt einer vorgefaßten Meinung aus, zunächst daran denken, ihre Wirkung auf den erkrankten Körper heranzuziehen. Denn als Werkzeuge therapeutischen Handelns dienen sie dem Arzt, und so scheint nichts näher zu liegen, als sie auf Grund ihres therapeutischen Effektes einzuteilen.[1]

Wir bezeichneten ein solches Verfahren bereits als Ausfluß einer doktrinären Voreingenommenheit; es wäre nicht geeignet, den praktischen Zielen zu dienen, die erreicht werden sollen. Man systematisiert die Mineralquellen doch vorwiegend darum, daß man von der einzelnen im gegebenen Fall auf Grund ihres Platzes im System wisse, welche Wirkungen von ihr zu erwarten sind, und daß man derart einen Hinweis gewinne, in welcher Richtung die nähere pharmakologische und klinische Prüfung vorzunehmen ist. Sind aber diese Wirkungen die direkte Grundlage des Systems, so folgt, daß man sie an jeder neuen Quelle erst in ihrem vollen Umfange erforschen muß, ehe die Einreihung möglich ist. Mit andern Worten: um diese Einreihung vornehmen zu können, muß man all das im voraus wissen, was man auf Grund derselben erst feststellen wollte. Solch innerer Widerspruch läßt sich nur vermeiden, wenn man die Wirkung als Einteilungsgrundlage verläßt und an ihre Stelle Merkmale setzt, die unmittelbar, am Mineralwasser selbst, objektiv erkannt werden können, dabei aber doch zugleich zu jener Wirkung indirekt in Beziehung stehen. Als Merkmale dieser Art dienen von alters her die physikalischen und chemischen Eigenschaften; auf sie allein kann, nach dem Gesagten, auch in Zukunft nur die Einteilung der Mineralquellen begründet werden. Von ihnen sind, entsprechend den drei Hauptpunkten der Mineralwasserwirkung — der Temperaturwirkung, der osmotischen Wirkung und der chemischen Wirkung (letztere oft minder zweckmäßig als „Salzwirkung" bezeichnet) — Temperatur, osmotischer Druck und chemische Zusammensetzung als maßgebende Kennzeichen in den Vordergrund zu stellen.

Für den **Wärmezustand** ergibt sich als wichtige Scheidemarke die normale Hauttemperatur des gesunden Menschen, die man bei der Klassifikation der

---

[1] In der Tat sind Einteilungen von diesem Standpunkt aus vorgenommen worden. A. Winckler — Internationale Mineralquellen-Zeitung, 1913, 14, Nr. 302 — berichtet z. B. über eine solche, die von Guarnieri und Castello herrührt.

Bäder seit langem als Temperaturindifferenzpunkt bezeichnet. Mit Beziehung darauf nennt man die jenem Wärmegrade entsprechenden Bäder neutrale oder indifferente und unterscheidet von ihnen in Wirkung und Verordnung die heißeren auf der einen und die kühleren auf der anderen Seite. Es leuchtet ohne weiteres ein, wie sachgemäß die Übertragung dieser Einteilung der Bäder auf diejenige der Mineralquellen ist. Stillschweigend wird sie wohl auch von allen, die sich mit dem Gegenstand beschäftigen, vorgenommen, und es bedarf vielleicht nur eines geeigneten Benennungsvorschlages, um sie gleichsam zu bewußtem Gebrauch einzuführen. In diesem Sinne empfehlen wir, die Mineralquellen als hypotherme, homöotherme[1]) und hypertherme zu bezeichnen, je nachdem ihr Wärmegrad hinter dem Temperaturindifferenzpunkt zurückbleibt, ihm gleicht oder ihn überschreitet. Hierbei wird man für den Indifferenzpunkt eine solche Spannweite bemessen, daß er sowohl die normale Hauttemperatur (34 bis 37° C) als auch — mit Rücksicht auf die Benutzung der Mineralquellen zur Trinkkur — die normale Temperatur der Körperhöhlen umschließt. Das ergäbe insgesamt eine Temperaturbreite von 34 bis 38°.

Eine solche physiologische Gruppierung hat nichts mit jener anderen zu tun, der zufolge man die Mineralquellen gemeinhin in die dreierlei Arten der kühlen, lauen und heißen Quellen oder in die beiderlei Arten der kalten Quellen einerseits und der warmen Quellen oder Thermen andererseits scheidet. Für solche Abgrenzung ist lediglich das Temperaturgefühl entscheidend, das gewisse noch stark hypotherme Wärmegrade mit großer Entschiedenheit bereits als heiß empfindet. Praktische Gründe sprechen dafür, den Unterschied zwischen kalten Quellen und warmen Quellen oder Thermen im bisherigen Sinne, einschließlich der durch das Deutsche Bäderbuch zu 20° festgesetzten Grenztemperatur zwischen beiden, beizubehalten. Unter Zusammenfassung der entwickelten physiologischen und praktischen Gesichtspunkte ergibt sich demnach folgende Einteilung der Mineralquellen nach ihrem Wärmezustand:

A. Kalte Quellen	unter 20° warm
B. Warme Quellen oder Thermen .	über 20° warm
a) hypotherme Thermalquellen .	zwischen 20° und 34° warm
b) homöotherme Quellen . . .	zwischen 34° und 38° warm
c) hypertherme Quellen . . .	über 38° warm.

Mit Beziehung auf den **osmotischen Druck** sind die Mineralquellen in hypotonische, isotonische und hypertonische einzuteilen, je nachdem ihr osmotischer Druck niedriger ist als derjenige des normalen Serums, ihm gleicht oder ihn übertrifft. Die gewählten Namen müssen also in dem auf S. 154 bereits erläuterten absoluten Sinne verstanden werden. Dort sind auch Hinweise gegeben, die die physiologische Bedeutung solcher Einteilung erkennen lassen.[2]) Praktisch wird

[1]) Die vielleicht näher liegende Bezeichnung „isotherm" ist untunlich, weil dieser Ausdruck als Träger eines ganz anderen Begriffes in der Meteorologie vergeben ist, sein Gebrauch in einem neuen Sinne demnach ständige Verwechslungen veranlassen würde.

[2]) Es ist in diesem, der Chemie der Mineralwässer gewidmeten Kapitel nicht der Ort, die besonderen Umstände zu erörtern, die sich aus der wohl noch nicht endgültig geklärten Frage nach dem osmotischen Druck des Mageninhaltes ergeben. Bekanntlich soll nach den Untersuchungen von H. Strauß und W. Roth der letztere, entgegen den regulatorischen Vorgängen in den übrigen Körperhöhlen, nicht dem osmotischen Druck des Serums, sondern einem niedrigeren Werte zustreben. Mineralwässer, die im Vergleich mit Serum schon hypotonisch sind, wären also unter Umständen noch gastrohypertonisch. Als Maß der Spannweite für die normale Gastroisotonie ergeben sich nach Strauß die Gefrierpunktwerte zwischen

man die Abgrenzung nicht wirklich nach dem osmotischen Druck, sondern — um der Einfachheit willen — nach dem ihm parallel laufenden Werte des Gefrierpunktes vornehmen. Da der Gefrierpunkt des normalen Serums bei — 0,56°, mit sehr geringen Schwankungen auf- und abwärts, liegt, so sind — um auch hier eine gewisse Spannweite zu lassen — die isotonischen Mineralquellen als solche zu definieren, deren Gefrierpunkt zwischen — 0,55° und — 0,58° liegt. Hypotonische Wässer sind solche mit einem Gefrierpunkt oberhalb — 0,55°, hypertonische mit einem solchen unterhalb — 0,58°. Als Gefrierpunkt kommt jene Größe in Betracht, die wir weiter unten als Initialgefrierpunkt bezeichnen werden.

Am längsten benutzt wird die auf die letzte der zuvor benannten Grundlagen, d. h. auf die **chemische Zusammensetzung**, begründete Einteilung, die sich nach wie vor allgemeiner Wertschätzung erfreut. Ihre Grundlage hat nur J. Glax[1]) gelegentlich einer Besprechung des deutschen Bäderbuches verworfen und anstatt dessen die physiologischen Wirkungen der Temperatur des Wassers und des Kohlendioxyds als Richtpunkte einer Einteilung gefordert. Uns scheint, als ob eine solche Einteilung reichlich einseitig ausfallen müßte, und wir würden es bedauern, wenn all die Unterscheidungen, die sich in pharmakologischer Beziehung auf Grundlage der näheren chemischen Zusammensetzung ergeben, nicht zu vollem Ausdruck kämen. Glax selbst gesteht ja an gleicher Stelle zu, daß das „Streben, die Balneotherapie auf eine methodische therapeutische Verwendung der Ionenwirkungen zu basieren, gewiß das richtige" sei; nur hält er das vorläufig für „Zukunftsmusik". Wir erkennen — und darauf allein beruht schließlich unser Gegensatz zu Glax — solchem Streben Gegenwartswert und damit maßgebenden Einfluß auf die Klassifikation zu, und wir verweisen weiter darauf, daß auch in der ganzen wissenschaftlichen Vergangenheit der Balneologie die chemische Zusammensetzung der Mineralquellen nutzbringend die Grundlage für ihre Einteilung abgegeben hat.

Schon im ältesten balneologischen Schrifttum treffen wir eine auf sie aufgebaute Klassifikation, die zudem praktisch in allen wesentlichen Stücken mit der heute üblichen übereinstimmt. So unterscheidet J. Fr. Zückert[2]), der noch gar keine quantitativen sondern nur qualitative Untersuchungen der Mineralquellen kannte, bereits die sechs Klassen der seifenartigen Wässer (entsprechend unseren heutigen Akratothermen), der Natron- oder Bitterwässer, der alkalischen Wässer, der muriatischen oder kochsalzigen Wässer, der sulfurischen oder Schwefelwässer und der martialischen oder Stahlwässer. Und in einer von K. A. Hoffmann[3]) im Jahre 1815 unternommenen Zusammenstellung begegnen wir der gleichen, nur noch schärfer in ihren chemischen Merkmalen gefaßten Unterscheidung in Bitterwässer, alkalische Wässer, muriatische Wässer, Eisenwässer und Schwefelwässer, zum Teil mit zahlreichen Unterabteilungen, und wir sehen diese Namen jeweils für die gleichen Quellen gebraucht, auf die wir sie heute noch anwenden.

Bei einer solchen Einteilung, einschließlich der weiteren Ausgestaltung, die sie bis zur Gegenwart erfuhr, sind zwei verschiedenartige Grundlagen in bunter Mischung

—0,26° usw. —0,48°, die sich in seltenen Fällen noch weiter, bis —0,52° bzw. —0,55°, erstrecken können. Vgl. H. Strauß und W. Roth, Zeitschrift für klinische Medizin 1899, 37, 144; Pfeiffer und Sommer, Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 1900, 43, 93.

[1]) Balneologische Zeitung 1907, 18, wissenschaftlich-technischer Teil, S. 41.

[2]) Systematische Beschreibung aller Gesundbrunnen und Bäder Deutschlands. Berlin und Leipzig 1768, S. 42.

[3]) Systematische Übersicht und Darstellung der Resultate von 242 chemischen Untersuchungen mineralischer Wässer von Gesundbrunnen und Bädern. Berlin 1815, S. 1.

nebeneinander angewendet. Sie gründet sich einmal auf den allgemeinen chemischen Charakter und des weiteren auf den Gehalt an bestimmten Einzelbestandteilen, denen man eine spezifische Wirkung zuschreibt. Im ersteren Sinne unterscheidet man Wildwasser, erdige, alkalische, muriatische und Bitterquellen, im letzteren spricht man von Lithium-, Eisen-, Arsen-, Jod- und Schwefelquellen sowie von Säuerlingen.

Die Anwendung des ersten Grundsatzes baute sich ursprünglich auf Vorstellungen auf, die man sich über die Art der in den Wassern vorkommenden Salze gebildet hatte. Sie entspricht also nicht mehr den Ergebnissen der modernen physikalisch-chemischen Forschung, welche lehrt (vgl. S. 142), daß in allen verdünnten wäßrigen Salzlösungen — also auch in den allermeisten Mineralquellen — Salzmolekeln nur in stark zurücktretender Menge vorhanden sein können, und daß, statt ihrer, im wesentlichen die Ionen als Lösungsbestandteile ins Auge gefaßt werden müssen. Ist mit solchem Fortschritt unseres Wissens demnach die eigentliche Grundlage der hergebrachten Einteilung fortgezogen, so ist diese selbst darum doch nicht hinfällig geworden. Sie hat sich in all der Zeit, seit der wir sie benutzen, als geeignet erwiesen für jene heuristischen Zwecke, denen sie dienen sollte, und die unterschiedenen Klassen stellen tatsächlich eben soviel verschiedene Besonderheiten nach Art und Wirkung dar. Trotz des Zusammenbruchs ihrer ursprünglichen wissenschaftlichen Grundlage muß folglich die alte Einteilung an sich aufrecht erhalten bleiben, aber es ist natürlich erforderlich, ihr die hinfällig gewordene Basis zu ersetzen und sie auf einer zeitgemäßen erneut und folgerichtig aufzubauen. Dieser Aufgabe haben sich — nachdem schon früher K. von Than[1]) einen Versuch in dieser Richtung unternommen hatte — E. Hintz und L. Grünhut[2]) unterzogen, und ihre Ausführungen haben den entsprechenden Abschnitten des deutschen und des österreichischen Bäderbuches als Grundlage gedient. Sie dürfen damit wohl als allgemein anerkannt gelten und wir folgen ihnen auch an dieser Stelle, an der wir nur, um der genaueren Folgerichtigkeit willen, wenige ganz geringfügige Veränderungen in der Benennung vorgenommen haben, auf die wir im übrigen ausdrücklich noch in Anmerkungen hinweisen (vgl. S. 176 u. 178).

Das grundlegende Prinzip wird bei der chemischen Einteilung von den Anionen hergenommen. Man bezeichnet Wässer, unter deren Anionen vorwaltet:

Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	als alkalische bzw. erdige Quellen
Chlor-Ion (Cl')	als muriatische Quellen
Sulfat-Ion (SO_4'') .	als Bitterquellen

Wenn hier der Begriff „vorwalten" in die Definition eingeführt ist, so bezieht sich dieses Vorwalten durchaus nicht immer auf die Quantität. Meist wird es freilich der Fall sein, aber es kann sich anderseits doch ereignen, daß ein Anion der Menge nach hinter einem anderen zurücksteht und es dennoch an pharmakologischer Bedeutung übertrifft. Dann wird es trotz der geringeren Quantität, als das vorwaltende gelten müssen. Wir werden die einschlägigen Fälle weiter unten bei den alkalisch-salinischen Quellen und bei den Bitterwässern näher besprechen. Wo aber, abgesehen von diesen Ausnahmen, das Vorwalten sich auf die Quantität bezieht, dann ist diese nicht an der Gramm- oder der Millimolkonzentration, sondern ausschließlich an der Hand der Millival-Konzentration (S. 142) zu bemessen.

[1]) Tschermaks Mineralogische und petrographische Mitteilungen 1890, N. F. 11, 487. — Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn 1892, 9, 236.

[2]) Balneologische Zeitung, 1904, 15, Wissenschaftlich-technischer Teil, S. 65.

Die eben genannten Hauptklassen zerfallen in Unterabteilungen, je nach den Kationen, welche die Anionen begleiten. Wir nennen Wässer, welche in wesentlicher Menge enthalten die

Ionen des Natriumhydrokarbonats ($NaHCO_3$) .	alkalische Quellen
Ionen des Calciumhydrokarbonats [$Ca(HCO_3)_2$] und des Magnesiumhydrokarbonats [$Mg(HCO_3)_2$]	erdige Quellen
Ionen des Natriumchlorids ($NaCl$) . . .	muriatische Quellen im engeren Sinne
Ionen des Calciumchlorids ($CaCl_2$) und des Magnesiumchlorids ($MgCl_2$) neben denen des Natriumchlorids ($NaCl$)	erdmuriatische Quellen
Ionen des Natriumsulfats (Na_2SO_4)	salinische Quellen
Ionen des Calciumsulfats ($CaSO_4$)	sulfatische Quellen
Ionen des Magnesiumsulfats ($MgSO_4$)	echte Bitterquellen.

Man findet hier zwei Gruppen unterschieden bzw. zwei Bezeichnungen angewendet, deren eine — dem bestehenden gegenüber — als völlig neu, deren andere wenigstens als neu im hier gebrauchten Sinne eingeführt wurde: die erdmuriatischen und die sulfatischen Quellen. Die ersteren hatte man bis dahin wohl meist als „erdige Kochsalzquellen" bezeichnet. Erwägt man, daß der Name erdige Quellen für solche vergeben ist, welche die Ionen der Erdalkalihydrokarbonate enthalten, so erkennt man leicht, daß der Name erdige Kochsalzquellen nur anzuwenden ist für Wässer die neben den Ionen des Natriumchlorids auch reich sind an Ionen der Erdalkalien und an Hydrokarbonat-Ion, wie z. B. die Homburger Quellen oder die Quellen des Inselbades zu Paderborn. Wie verschieden sind davon jedoch z. B. die Ottilienquelle zu Suhl, die Albertquelle zu Sodenthal, die Hubertusquelle zu Thale, für welche nunmehr die Bezeichnung als erdmuriatische Quellen geprägt wurde! Sie sind zwar, wie die vorigen, reich an Natrium-, Erdalkali- und Chlor-Ionen, weichen aber durch das starke Zurücktreten des Hydrokarbonat-Ion-Gehalts wesentlich und maßgebend von ihnen ab.

Vergleichende Übersicht über die Zusammensetzung einiger erdiger Kochsalzquellen und erdmuriatischer Quellen.

	Erdige Kochsalzquellen			Erdmuriatische Quellen		
	Bad Homburg		Inselbad bei Paderborn Ottilienquelle	Suhl Ottilienquelle	Sodenthal Albertquelle	Thale a. H. Hubertusquelle
	Elisabethbrunnen	Kaiserin Auguste-Viktoria-quelle				
1 kg Mineralwasser enthält u. a. Milli-Val						
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$) . .	132,8	228,2	13,94	112,2	227,6	286,7
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$) . .	34,51	64,84	7,613	86,09	135,5	224,1
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$) .	12,16	25,56	0,4174	0,3848	15,56	0,4536
Chlor-Ion (Cl') . .	169,1	265,4	12,90	192,0	264,5	512,0
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,4602	0,3433	1,293	7,213	10,71	0,4920
Hydrokarbonat-Ion (HCO'_3)	23,67	31,23	9,062	2,12	0,93	0,61

In der Tat haben die Quellen der zweiten Art keinerlei Wesensgemeinschaft mit jenen der ersten Art, ein Umstand, der die Wahl eines unterscheidenden Namens für ihre Gattung voll rechtfertigt!

Jene Quellen, die jetzt als sulfatische bezeichnet werden, findet man in älteren Schriften zuweilen gleichfalls oder mit den salinischen unter deren Namen zu einer Gruppe vereinigt. Nur hin und wieder wurden sie seither gesondert aufgeführt und dann meist als Gipsquellen bezeichnet (vgl. S. 175).

Für praktisch balneologische Zwecke genügt es nicht, das entwickelte System rein zur Durchführung zu bringen; die Notwendigkeit, auch Eisenquellen, Schwefelquellen und Säuerlinge gehörig abzugrenzen, fordert vielmehr auch die Heranziehung des zuvor erwähnten zweiten Einteilungsgrundsatzes, der den Gehalt an gewissen Einzelbestandteilen maßgebend voranstellt. Durch zweckmäßigen Nebeneinandergebrauch beider Grundsätze gelangt man zu dem sogleich wiederzugebenden System.

Hervorgehoben sei nur noch, daß für jede einzelne der folgenden, nach den chemischen Merkmalen bestimmten Gruppen eine weitere Unterscheidung nach Temperatur und osmotischem Druck möglich und von Fall zu Fall, für die vollständige Kennzeichnung einer Quelle, notwendig ist. Man wird also z. B. den Kissinger Rakoczy nicht nur als erdig-sulfatischen Kochsalzsäuerling sondern als „kalten nahezu isotonischen erdig-sulfatischen Kochsalzsäuerling“, den Großen Sprudel zu Bad Nauheim nicht bloß als reinen Kochsalzsäuerling sondern als „hypothermen hypertonischen reinen Kochsalzthermalsäuerling“, die Quellen von Wildbad sowie die Quellen des großen und des kleinen Bades zu Warmbrunn nicht lediglich als Akratothermen sondern als „homootherme Akratothermen“ bezeichnen.

Nunmehr lassen wir die Charakterisierung der einzelnen Gruppen folgen.

1. Einfache warme Quellen (Akratothermen, Wildbäder)

sind Quellen von gleichbleibender, 20° übersteigender Temperatur, arm an freiem Kohlendioxyd und an gelösten festen Bestandteilen. In 1 kg des Wassers beträgt die Menge des freien Kohlendioxyds weniger als 1 g, die der gelösten festen Stoffe ebenfalls weniger als 1 g. Sie sind sämtlich hypotonische Thermen. Auch die sonst „einfach erdig“ genannten warmen Quellen, bei denen die Menge der gelösten festen Bestandteile 1 g überschreitet und unter deren Ionen Calcium- und Magnesium-Ion einerseits und Hydrokarbonat-Ion anderseits stark über alle übrigen überwiegen, die also in ihrer Zusammensetzung von harten Brunnenwässern sich nicht wesentlich unterscheiden, sind ihnen zuzurechnen (Beispiele: Badenweiler, Gastein, Luxeuil, Plombières, Ragaz-Pfäfers, Schlangenbad, Warmbrunn, Wildbad).

2. Einfache Säuerlinge

sind reich an freiem Kohlendioxyd, wovon sie mehr als 1 g und arm an gelösten festen Stoffen, von denen sie weniger als 1 g in 1 kg des Wassers enthalten. Sie sind sämtlich hypotonische Quellen. (Beispiele: Bad Brückenau, Charlottenbrunn, Liebwerda.)

Unter den Quellen dieser Gruppe befinden sich solche, deren Eisengehalt zwar hinter dem für die Zurechnung zu den Eisenquellen als notwendig angesehenen Mindestwert von 0,010 g Ferro-Ion in 1 kg zurückbleibt, die aber ein alter Gebrauch immer noch unzutreffenderweise als „Eisenquellen“ oder „Stahlquellen“ bezeichnet, und die um ihres Eisengehaltes willen zu Trinkkuren verwendet werden.

Bei der Abgrenzung der Säuerlinge ist hier — und auch weiter in der Folge — der geforderte Mindest-Kohlendioxydgehalt in Grammen pro 1 kg angegeben, entgegen dem bis vor kurzem üblichen Brauch, wonach der Grenzwert nach Kubikzentimetern bemessen wurde. Der Wert von 1 g in 1 kg ist im Gegensatz zu dem in Kubikzentimetern ausgedrückten — dessen Betrag mit der Temperatur sich ändert und der folglich keinen einheitlichen Vergleichsmaßstab bietet — ein eindeutig bestimmter und ist deshalb vorzuziehen. Er entspricht übrigens praktisch nahezu genau dem früher angegebenen von 500 ccm in 1 kg, denn die Raumerfüllung von 1 g Kohlendioxyd ist

bei 0°	506 ccm
bei 10°	525
bei 20°	543
bei 30°	562

3. Erdige Säuerlinge,

enthalten in 1 kg des Wassers mehr als 1 g freies Kohlendioxyd und mehr als 1 g gelöste feste Stoffe, unter deren Anionen Hydrokarbonat-Ion und unter deren Kationen Calzium- und Magnesium-Ion vorherrschen. (Beispiele: Alt-Heide, Saint Galmier, Sauerbrunnen zu Göppingen, Ludwigsbrunnen zu Bad Nauheim, Wildungen.)

Sind Natrium-, Chlor- und Sulfat-Ion nur in unerheblicher Menge zugegen, so spricht man von rein erdigen Säuerlingen (z. B. Wildungen). Erhebliches Auftreten von Natrium- und Chlor-Ion kennzeichnet die erdig-muriatischen Säuerlinge (z. B. Großkarben), von Natrium- und Sulfat-Ion die erdig-salinischen Säuerlinge (z. B. Rohitsch-Sauerbrunn).

4. Alkalische Quellen

enthalten in 1 kg des Wassers mehr als 1 g gelöste feste Stoffe, unter deren Anionen Hydrokarbonat-Ion, unter deren Kationen Natrium-Ion vorherrscht. Wird ein solches Wasser gekocht, so geht unter Entbindung von Kohlendioxyd Hydrokarbonat-Ion in Karbonat-Ion über, das zum Teil mit Erdalkali-Ionen zu sich ausscheidenden Niederschlägen zusammentritt. Dabei bleibt das überschüssige Karbonat-Ion zurück, das durch Hydrolyse eine gewisse Menge Hydroxyl-Ion, d. h. alkalische Reaktion des Wassers entstehen läßt. Beim völligen Eindampfen zur Trockne findet sich im Eindampfungsrückstand ein entsprechender Anteil an Natriumkarbonat vor, dessen Auftreten das eigentliche qualitative Merkmal der alkalischen Wässer ist und dessen Menge — ausgedrückt in Milli-Val für 1 kg des Wassers — als „Alkalität im engeren Sinne" bezeichnet wird. (Beispiele: Borshom, Neuenahr, Vichy.)

Überschreitet die Menge des freien Kohlendioxyds 1 g in 1 kg, so spricht man von alkalischen Säuerlingen. (Beispiele: Bilin, Birresborn, Fachingen, Gießhübl, Gleichenberg, Krondorf, Luhatschowitz, Namedy, Niederselters, Radein, Rhens, Oberbrunnen zu Salzbrunn.)

Man kann die alkalischen Quellen einteilen in

a) rein alkalische. Mit relativ sehr geringem Gehalt an Chlor- und Sulfat-Ion. (Beispiele: Borshom, Marienquelle zu Gabernigg, Gießhübl, Preblau, Hauptquelle zu Radein, Vals, Vichy.)

b) *alkalisch-muriatische.* Mit wesentlichem Gehalt an Chlor-Ion. (Beispiele: Ems, Gleichenberg, Luhatschowitz, Namedy, Niederselters, Oberselters, Offenbach a. M.)

c) *alkalisch-salinische.* Mit wesentlichem Gehalt an Sulfat-Ion. (Beispiele: Bilin, Ober-Rohitscher Quelle zu Gabernigg, Sulzbach in Baden.) — Für diese Untergruppe der alkalischen Wasser trifft zu, daß, wie oben schon erwähnt wurde, das Vorwalten des Hydrokarbonat-Ions nicht gerade ein Vorwalten der Quantität nach bedeuten muß. Auch wenn die Milli-Val-Konzentration des Sulfat-Ions diejenige des Hydrokarbonat-Ions übertrifft, rechnet man ein Wasser nicht zu den Bitterquellen, wenn es die sonstigen Merkmale der alkalischen Quellen besitzt, also insbesondere eine wesentliche Alkalität im engeren Sinne. Deshalb wird weiter unten z. B. die Salzquelle zu Bad Elster den alkalisch-salinischen Eisenquellen und nicht den Eisenbitterquellen zuzurechnen sein.

d) *alkalisch-muriatisch-salinische.* Enthalten sowohl Chlor-Ion als auch Sulfat-Ion in wesentlicher Menge. (Beispiele: Bertrich, Karlsbad, Rhens, Salzig, Luzius- und Emeritaquelle zu Tarasp.)

e) *alkalisch-erdige.* Zu den Natrium-Ionen gesellen sich soviel Erdalkali-Ionen hinzu, daß ihre Milli-Val-Konzentration sich der Größenordnung der engeren Alkalität nähert. (Beispiele: Krondorf, Neuenahr.)

5. Kochsalzquellen (muriatische Quellen)

enthalten in 1 kg des Wassers mehr als 1 g gelöste feste Stoffe, unter deren Anionen Chlor-Ion, unter deren Kationen Natrium-Ion bei weitem überwiegt.

Überschreitet die Menge des freien Kohlendioxyds 1 g in 1 kg des Wassers, so spricht man von *Kochsalzsäuerlingen.* (Beispiele: Kissingen, Bad Nauheim, Orb, Kaiser-Wilhelmsprudel zu Oeynhausen, Soden a. T.)

A. *Nach ihrer Stärke* teilt man die Kochsalzquellen ein in

a) *Kochsalzquellen im engeren Sinne,* bisher auch *einfache* oder *schwache* genannt. Der Gehalt an Natrium-Ion oder an Chlor-Ion ist geringer als 260 Milli-Val in 1 kg, d. h. geringer als der einer Natriumchloridlösung von 15 g in 1 kg. (Beispiele: Königsborn-Unna, Oranienquelle zu Kreuznach, Hauptbrunnen zu Münster a. St., Wiesbaden.)

b) *Solquellen.* Die Menge eines jeden der beiden genannten Ionen übertrifft 260 Milli-Val in 1 kg. (Beispiele: Admiralsgartenbad zu Berlin, Dürkheim, Kolberg, Oeynhausen, Reichenhall.)

B. *Nach ihrem allgemeinen Charakter* unterscheidet man:

a) *reine Kochsalzquellen.* Außer Natrium-Ion und Chlor-Ion sind keinerlei andere Ionen in erheblicher Menge zugegen. (Beispiele: Bramstedt, Cammin, Carlshafen, Darkau, Dürkheim, Bad Hall in Ober-Österreich, Harzburg, Maria-Luisenquelle zu Ischl, Kolberg, Bad Nauheim, Reichenhall, Sulza, Wiesbaden.)

b) *erdmuriatische Kochsalzquellen.* Neben Natrium-Ion und Chlor-Ion finden sich noch Calcium- und Magnesium-Ion in wesentlicher Menge. (Beispiele: Sodenthal, Suderode, Suhl, Thale, Herkulesquelle zu Herkulesbad-Mehadia.)

c) *alkalische Kochsalzquellen.* Neben vorwaltendem Natrium-Ion und Chlor-Ion findet sich Hydrokarbonat-Ion in wesentlicher Menge. Die Quellen sind alkalisch „im engeren Sinne". (Beispiele: Adelheidquelle zu Bad Tölz-Heilbrunn, Assmannshausen, La Bourboule, Iwonicz, Liebenzell.)

d) alkalisch-salinische Kochsalzquellen. Wie die vorigen, nur daß auch Sulfat-Ion in wesentlicher Menge auftritt. (Beispiel: Sebastiansprudel zu Aachen.)

e) erdige Kochsalzquellen. Neben vorwaltendem Natrium- und Chlor-Ion finden sich auch Erdalkali-Ionen und Hydrokarbonat-Ion in wesentlicher Menge (Beispiele: Bad Homburg.)

f) salinische Kochsalzquellen. Neben vorwaltendem Natrium- und Chlor-Ion findet sich auch Sulfat-Ion in wesentlicher aber doch nur mäßiger Menge. (Beispiele: Badbrunn-Kestenholz, Ludwigsburger Heilquelle zu Hoheneck.) Bei hoher Sulfat-Ion-Konzentration sind die Wässer, auch wenn Chlor-Ion noch der Menge nach überwiegt, besser den muriatischen Bitterquellen zuzurechnen.

g) sulfatische Kochsalzquellen. Wie die vorigen, nur daß auch noch Erdalkali-Ionen in wesentlicher Menge auftreten. Gesellt sich überdies noch Hydrokarbonat-Ion in erheblichem Maße hinzu, so spricht man von erdig-sulfatischen Kochsalzquellen. (Beispiele: Kissingen, Orb, Salztrinkquelle zu Pyrmont, Salzschlirf.)

C. Kochsalzquellen, deren Gehalt an Jod-Ion die sonst meist vorkommende Menge wesentlich übertrifft, werden zuweilen Jodquellen genannt. (Beispiele: Czis, Darkau, Bad Hall in Oberösterreich, Adelheidquelle zu Bad Tölz-Heilbrunn, Seeg, Rabka).

6. Bitterquellen

enthalten in 1 kg des Wassers mehr als 1 g gelöste feste Stoffe, unter deren Anionen Sulfat-Ion vorwaltet. Die Gegenwart dieses Bestandteils prägt dem Wasser einen so ausgesprochenen Charakter auf, daß auch hier wieder der Fall eintritt, daß nicht nur sein relatives Vorwalten maßgebend ist, sondern daß schon jedes Mineralwasser, das, bei Abwesenheit von Alkalität im engeren Sinne (S. 173) Sulfat-Ion in erheblicher Menge enthält, als Bitterquelle zu bezeichnen ist. Namentlich die Chlor-Ion-Konzentration kann — wie z. B. bei dem Friedrichshaller Bitterwasser — diejenige des Sulfat-Ions wesentlich übertreffen, ohne dem Wasser die Zugehörigkeit zu den Bitterquellen zu nehmen.

a) Reine Bitterquellen. Frei von Chlor-Ion oder doch verhältnismäßig arm daran.

α) salinische. Unter den Kationen waltet Natrium vor. (Beispiel: Hersfeld, Rubinat.)

β) sulfatische. Unter den Kationen waltet Calcium-Ion vor[1]. (Beispiele: Bath, Source du Pavillon zu Contrexéville, Hersterquelle zu Driburg, Hüsede, Leukerbad, Lippspringe, Val-Platz, Grande Source zu Vittel, Weißenburg.)

[1]) Quellen dieser Art wurden früher öfter „Gipsquellen" genannt (S. 172). H. Kionka (Zeitschr. f. Balneologie 1911/12, 4, 79) schlug kürzlich vor, künftig unter diesem Namen die hier als sulfatische Bitterquellen, als sulfatische Kochsalzquellen und als erdig-sulfatische Quellen bezeichneten Quellen zu einer selbständigen Klasse zu vereinigen. Dem widerspricht, daß es doch recht heterogene Dinge sind, die dann zusammengefaßt wären. Denn die Wirkung der sulfatischen Kochsalzquellen ist vorwiegend durch ihre muriatische, die der erdig-sulfatischen Quellen vorwiegend durch ihre erdige Beschaffenheit bedingt oder doch sehr stark mitbedingt; die Wirkung des Sulfat-Ions wird zur beherrschenden erst bei den sulfatischen Bitterquellen. Diese selbe maßgebende Bedeutung des Sulfat-Ions findet sich aber bei den salinischen und den echten Bitterquellen wieder; sie ist es mithin, die die Vereinigung dieser drei Gruppen zu einer großen Klasse

γ) echte. Unter den Kationen waltet Magnesium-Ion vor.[1]) (Beispiele[2]): Birmenstorf, Saidschitz.)

b) Muriatische Bitterquellen. Enthalten wesentliche Mengen von Chlor-Ion und meistens mehr als die ihm äquivalente Menge Natrium-Ion.

δ) Muriatisch-salinische Bitterquellen. Nach Abzug der dem Chlor-Ion äquivalenten Menge Natrium-Ion waltet unter den verbleibenden Kationen Natrium-Ion vor. (Beispiele: Grenzach, Donatusquelle zu Soden.)

ε) Muriatisch-sulfatische Bitterquellen. Nach Abzug der dem Chlor-Ion äquivalenten Menge Natrium-Ion waltet unter den verbleibenden Kationen Calzium-Ion vor. (Beispiel: Baden bei Zürich, Boll in Baden, Carolaquelle zu Rappoltsweiler.)

ζ) Muriatische echte Bitterquellen. Nach Abzug der dem Chlor-Ion äquivalenten Menge Natrium-Ion waltet unter den verbleibenden Kationen Magnesium-Ion vor. (Beispiele[2]): Budapest, Felsö-Alap, Püllna und — besonders reich an Chlor-Ion — Friedrichshall.)

7. Eisenquellen

sind solche Quellen, die mehr als 0,010 g Ferro- oder Ferri-Ion in 1 kg des Wassers enthalten, und für die es dargetan ist, daß ihre auffälligste Wirkung durch den Eisengehalt verursacht wird.

A. Eisenkarbonatquellen[3]). Dieselben enthalten das Eisen als Ferro-Ion, und enthalten ferner Hydrokarbonat-Ion in wesentlicher Menge. Überschreitet die Menge des freien Kohlendioxyds 1 g in 1 kg, wie es bei den Eisenkarbonatquellen meistens der Fall ist, so spricht man von Eisensäuerlingen. Im übrigen teilt man sie ein in

a) Einfache Eisenkarbonatquellen[4]), weniger als 1 g gelöste feste Stoffe in 1 kg enthaltend. (Beispiele: Alexanderbad, Alexisbad, Derna-Watra, Flinsberg, Steben.)

Ferner nach Analogie der zuvor definierten Hauptgruppen

b) Erdige Eisenkarbonatquellen.

α) rein erdige. (Beispiele: Lamscheid, Weinbrunnen zu Langenschwalbach, Rudolfsquellen zu Marienbad.)

β) erdig-muriatische. (Beispiele: Liebenstein, Johannesquelle zu Val Sinestra.)

γ) erdig-salinische. (Beispiele: Antogast, Freiersbach, Griesbach, Peterstal, Rippoldsau, Ambrosiusbrunnen zu Marienbad.)

„Bitterquellen" rechtfertigt. Bei solcher Deutung dieses Begriffes verschwindet auch der Einwand Kionkas, dessen Anschauungen es „widerstrebt", eine Quelle wie z. B. die Rappoltsweiler Karolaquelle „als Bitterquelle zu bezeichnen, während nach der Berechnung in der Salztabelle Bittersalz (Magnesiumsulfat) überhaupt nicht vorkommt." Ganz abgesehen hiervon, mißt dieser Einwand der willkürlichen Berechnung der Analysenergebnisse auf Salze (S. 188) eine unverdiente Bedeutung bei.

[1]) Eine schärfere, auf den gewonnenen Anschauungen begründete Begriffsbestimmung der „echten" Bitterquellen, erörtern wir weiter unten, in dem Abschnitt über die Bestandteile der Mineralquellen, beim Magnesium-Ion (S. 235).

[2]) Vgl. die Analysentafel auf S. 237.

[3]) Früher Stahlquellen genannt. Dieser Name ist im Deutschen Bäderbuch mit Recht vermieden worden.

[4]) Bisher reine Eisenkarbonatquellen genannt.

c) **Alkalische Eisenkarbonatquellen.**

α) rein alkalische. (Beispiel: Kudowa.)

β) alkalisch-muriatische. (Beispiele: Rabbi, Royat.)

γ) alkalisch-salinische. (Beispiel: Salzquelle zu Bad Elster.)

δ) alkalisch-muriatisch-salinische. (Beispiele: Marien-, Albert-, Königs- und Moritzquelle zu Bad Elster, Franzensbad, Kreuzbrunnen und Ferdinandsbrunnen zu Marienbad.)

ε) alkalisch-erdige. (Beispiel: Reinerz.)

d) **Muriatische Eisenkarbonatquellen.** (Beispiel: Stahlquelle zu Salzhausen.)

e) **Eisenkarbonatbitterquellen.** Die zu dieser Gruppe zu rechnenden Quellen lassen sich meist unter die engere Bezeichnung **sulfatische Eisenkarbonatbitterquellen** bringen. (Beispiele: Hauptquelle zu Driburg, Hauptquelle zu Pyrmont.)

B. **Vitriolquellen**[1]. Sie enthalten entweder gar kein Hydrokarbonat-Ion, oder doch nur so viel davon, daß seine Milli-Val-Konzentration erheblich geringer ist als die der Eisen-Ionen. Stets waltet unter den Anionen Sulfat-Ion deutlich vor. Eisen ist öfter als Ferri-Ion zugegen; zuweilen finden sich Ferri- und Ferro-Ion nebeneinander. (Beispiele hierfür: Linda, Mitterbad, Roncegno, San Orsola, Valli Schio.) Einzelne unter ihnen, die weniger als 1 g gelöste feste Stoffe in 1 kg enthalten, können als **einfache Vitriolquellen** bezeichnet werden. (Beispiele: Selkebrunnen zu Alexisbad, Mitterbad, Albertquelle zu Opperdorf, Rennes les bains, Srebrenica.) Zahlreiche Vitriolquellen reagieren **stark sauer** („**Saure Vitriolquellen**"; z. B. Albertquelle zu Lausick, Starkquelle zu Levico, Mitterbad), manche sind reich an Aluminium-Ion („**Alaunquellen**"; z. B. Harrogate, Maerstichquelle zu Linda, Trinkquelle zu Muskau, Roncegno, Ronneby, San Orsola, Valli Schio), andere enthalten größere Mengen von Arsenverbindungen als sonst in der Regel in Mineralquellen beobachtet werden. („**Arsen-Vitriolquellen**"; z. B. Levico, Recoaro, Roncegno, San Orsola, Srebrenica, Source Dominique zu Vals).

C. **Erdmuriatische Eisenquellen.** Sie enthalten weder Hydrokarbonat- noch Sulfat-Ion in wesentlicher Menge, sind dagegen verhältnismäßig reich an Natrium-, Calcium-, Magnesium- und Chlor-Ion. Von etwaigen „erdmuriatischen Eisenkarbonatquellen" unterscheidet sie der Mangel an Hydrokarbonat-Ion. (Einziges Beispiel: Kaiser-Stahlquelle zu Harrogate. Vgl. S. 246.)

8. Schwefelquellen

sind solche Quellen, die Hydrosulfid-Ion — gegebenenfalls daneben Thiosulfat-Ion und sehr oft auch freien Schwefelwasserstoff — in Mengen enthalten, die insgesamt 0,001 g durch Jod titrierbarem Schwefel in 1 kg des Wassers entsprechen[2], und für die es dargetan ist, daß ihre auffälligste Wirkung durch den Gehalt an diesen Bestandteilen verursacht wird.

E. Jacquot und E. Willm[3] teilen die Schwefelquellen in „natürliche oder ursprüngliche" und in „umgebildete" ein. Erstere entstammen den

[1] Vgl. die Analysentafel auf S. 245.

[2] Dieser Grenzwert ist in unserer früheren Abhandlung und im Deutschen Bäderbuch nicht angegeben; mittlerweile gesammelte Erfahrungen, insbesondere die von E. Hintz — Chemische Untersuchung der Trink- und Gewölbequelle des Königlichen Bades Nenndorf. Wiesbaden 1907. S. 49 — mitgeteilte Zusammenstellung, rechtfertigen jedoch seine Einführung. Vgl. auch L. Grünhut, Zeitschrift für Balneologie 1911/12. 4, 470.

[3] Les eaux minérales de la France 1894, S. 81.

Schichten der ältesten Formationsgruppen; sie sind meist Thermen und schwach mineralisiert. Die „umgebildeten" Schwefelquellen dagegen entspringen aus jüngeren Erdschichten und verdanken ihren Schwefelwasserstoff- und Hydrosulfidgehalt in der Regel Reduktionsvorgängen. Solch geologisch-genetische Unterscheidungen sind wertvoll, aber hinter ihnen verschwinden die chemischen Verschiedenheiten, deren Hervorhebung zur pharmakologischen Bewertung unerläßlich ist. Deshalb ziehen wir die folgende chemische Untereinteilung vor.

A. Schwefelquellen im engeren Sinne. Sie enthalten weder freies Kohlendioxyd noch auch freien (nicht dissoziierten) Schwefelwasserstoff. Von Wässern dieser Art scheinen in der Natur vorwiegend solche mit weniger als 1 g gelösten festen Stoffen in 1 kg vorzukommen. Derartige mineralstoffarme Schwefelquellen im engeren Sinne sind als einfache Schwefelquellen[1]) zu bezeichnen. (Beispiele: Barèges, Eaux-Bonnes, Lachen, Gutiquelle zu Kainzenbad, Schimberg.) Doch finden sich auch Angehörige anderer Untergruppen; beispielsweise ist die neue Heilquelle zu Wiessee am Tegernsee eine alkalisch-muriatische Schwefelquelle, und sind die Quellen von Lostorf muriatische Schwefelquellen.

B. Schwefelwasserstoffquellen. Sie enthalten freien Schwefelwasserstoff und daneben — bis auf äußerst wenige Ausnahmen (Herkulesbad-Mehadia) — auch freies Kohlendioxyd. — Man teilt sie ein in:

a) Einfache Schwefelwasserstoffquellen[2]), weniger als 1 g gelöste feste Stoffe in 1 kg enthaltend. (Beispiele: Goisern, Hohenstadt, Stachelberg, Töplitz-Warasdin.)

Ferner sind Beispiele folgender Untergruppen bekannt, deren Kennzeichen denjenigen der zuvor definierten Hauptabteilungen der Mineralwässer entsprechen.

b) Erdige Schwefelwasserstoffquellen.

α) erdig-muriatische. (Beispiel: Schwefelquelle zu Weilbach.)

β) erdig-sulfatische. (Beispiel: Tennstedt.)

c) Alkalische Schwefelwasserstoffquellen. (Beispiel: die Quelle von Heustrich ist eine alkalisch-salinische Schwefelwasserstoffquelle.)

d) Muriatische Schwefelwasserstoffquellen.

α) reine Schwefelwasserstoff-Kochsalzquellen. (Beispiele: Bex, Schwefelquellen zu Harrogate, Schwefelquelle zu Oldesloe, Spalato, Surowica-Quelle zu Truskawiec.)

β) erdmuriatische Schwefelwasserstoffquellen. (Beispiele: Bilonn, Elisabethquelle und Szaparyquelle zu Herkulesbad-Mehadia, San Stefano.)

γ) alkalische Schwefelwasserstoff-Kochsalzquellen. (Beispiel: Aachen.)

δ) sulfatische Schwefelwasserstoff-Kochsalzquellen. (Beispiel: Deutsch-Altenburg.)

e) Schwefelwasserstoff-Bitterquellen.

α) sulfatische. (Beispiele: Alvaneu, Balmquelle an der Lenk, Eilsen, Etivaz, Gurnigel, Lubien, Nenndorf, Pöstyén, Töplitz-Trencsin.)

β) muriatisch-salinische. (Beispiele: Salzbergschwefelquelle zu Ischl, Lavey-les-Bains.)

γ) muriatisch-sulfatische. (Beispiele: Baden bei Wien, Schinznach.)

[1]) Bisher reine Schwefelquellen genannt.

[2]) Bisher reine Schwefelwasserstoffquellen genannt.

Hat man sich nur erst einmal mit den grundsätzlichen Gesichtspunkten der vorstehenden Einteilung vertraut gemacht, so lernt man bald sie überschauen und mit Nutzen anwenden. Dennoch ist rückhaltlos zuzugeben, daß, wie jedes System so auch das hier aufgestellte etwas Gekünsteltes besitzt und daß in der Natur Übergänge und Grenzfälle vorkommen, deren Einreihung in eine bestimmte Klasse unsicher ist und oft willkürlich entschieden werden muß. In gewissem Sinne ist überhaupt jede Quelle ein Individuum, das aber doch zu anderen Individuen in verwandtschaftlichen Beziehungen steht, die eben in der Klassifikation ihren Ausdruck suchen und finden.

Ein Wort beanspruchen noch jene Wässer, die weniger als 1 g gelöste feste Stoffe in 1 kg enthalten, die aber wegen ihrer Temperatur oder wegen ihres Gehaltes an seltener vorkommenden Stoffen dennoch den Mineralwässern zuzurechnen sind. Soweit es sich um Quellen handelt, auf die das Merkmal der erhöhten Temperatur zutrifft oder die mehr als 1 g freies Kohlendioxyd in 1 kg enthalten, oder deren Gehalt an Eisen oder titrierbarem Gesamt-Schwefel die auf S. 161 mitgeteilten Grenzwerte überschreitet, sind sie in dem vorgeführten System als einfache warme Quellen, einfache Säuerlinge, einfache Eisenkarbonatquellen, einfache Vitriolquellen, einfache Schwefelquellen und einfache Schwefelwasserstoffquellen wohl untergebracht. Dagegen ist darin kein Platz offen für solche Wässer, die wegen der Überschreitung eines anderen der genannten Grenzwerte als Mineralwässer anzusehen sind.

Als praktisch vorkommend sind hierbei wohl nur zu berücksichtigen die noch nicht den einfachen Säuerlingen zugehörigen Wässer mit mehr als 0,25 g, aber weniger als 1 g freiem Kohlendioxyd in 1 kg, und ferner Wässer, bei denen der Grenzwert für Jod-Ion oder für engere Alkalität oder für Arsen oder für Radium-Emanation überschritten ist (vgl. die Beispiele auf S. 162). Man wird sie gegebenenfalls, soweit überhaupt das Bedürfnis nach einer Benennung vorliegen sollte, als einfache Kohlendioxydquellen, einfache Jodquellen, einfache alkalische Quellen, einfache Arsenquellen, einfache Radiumquellen bezeichnen können. Aber es empfiehlt sich nicht, für diese Vorkommnisse gesonderte Klassen im System vorzusehen, und noch weniger, sie etwa als „einfache Mineralquellen" zu einer einzigen Klasse zusammenzufassen. Denn für die Aufstellung besonderer Klassen ist die Zahl der Vertreter einer jeden einzelnen viel zu gering, und bei Vereinigung zu einer einzigen Klasse hätte man in dieser nur ein praktisch unnötiges Mischmasch der verschiedenartigsten Wässer beieinander.

So bleibt nichts übrig als die wenigen Vorkommnisse, um die es sich zurzeit überhaupt handelt, gewissermaßen anhangsweise und außerhalb des Systems stehend zu behandeln. Sollten mit der Zeit mehr Beispiele bekannt werden, so steht der Begründung entsprechender besonderer Klassen natürlich nichts im Wege. Am ehesten dürfte das vielleicht für die einfachen Radiumquellen nötig werden.[1]

4. Die chemische Analyse der Mineralquellen und die Darstellung der analytischen Ergebnisse.

a) Geschichte und Aufgabe der Mineralwasseranalyse.

Die ersten Versuche einer ernsthafteren chemischen Zergliederung der Mineralquellen sind auf den Alchymisten Leonhard Thurneysser (1531—1596), den Verfasser der „zehn Bücher von kalten, warmen, mineralischen und metallischen

[1] Vgl. hierzu auch Fr. Frech, Zeitschrift für Balneologie 1911/12. 4, 704.

Wässern" (1572), zurückzuführen. Sie sind freilich noch roh genug. Nach B. M. Lerschs Bericht[1]) destillierte er bis das Übergehende salzig wurde; das bis dahin Übergegangene war das „Wildwasser", der — natürlich immer noch Wasser enthaltende — Destillationsrückstand wurde als Mineralgehalt angerechnet. Nach völligem Eindampfen wurde der Rückstand wieder aufgelöst und die aus dieser Lösung an eingelegten Strohhalmen auskristallisierenden Salze wurden untersucht und nach Möglichkeit identifiziert.

Auf genauere Ergebnisse als die derart gewonnenen, insbesondere auf brauchbare quantitative Ermittelungen war natürlich nicht eher zu rechnen, als bis Torbern Bergman (1735—1784) der quantitativen chemischen Analyse den wichtigen Grundsatz schenkte, die Stoffe, deren Menge man feststellen will, in Form geeigneter, praktisch unlöslicher Verbindungen auszufällen.[2]) Auf dieser Grundlage sehen wir dann die Untersuchung der Mineralquellen an Ausdehnung und Vertiefung gewinnen, so daß man um die Wende des 18. Jahrhunderts bereits über bemerkenswerte Kenntnisse verfügt. Hatte J. F. Zückert[3]) noch in der zweiten Auflage seiner berühmten „systematischen Beschreibung" (1776) so gut wie nichts über die quantitative Zusammensetzung der Quellen mitzuteilen vermocht, so konnte etwa 40 Jahre später der Professor und Hofapotheker zu Weimar, Karl August Hoffmann[4]), schon 242 „chemische Untersuchungen mineralischer Wässer" sammeln, deren Urheber teilweise einen namhaften Platz in der Geschichte der Naturwissenschaften einnehmen. Wir nennen von ihnen beispielsweise David Becher (1725—1792), J. L. Boeckmann (1741—1802), Ch. F. Bucholz (1770—1818), J. W. Döbereiner (1780—1849), A. F. Fourcroy (1755—1809), J. F. A. Göttling (1755—1809),

[1]) B. M. Lersch, Hydrochemie 1864, S. 6.

[2]) Wir besitzen von Bergman nicht nur besondere Schriften „de analysi aquarum frigidarum" (1778) und „de analysi aquarum" (1779); er hat uns auch Analysen von Mineralquellen hinterlassen. Insbesondere hat er die Wässer von Nieder-Selters, Spa und Pyrmont untersucht und es unternommen, sie auf Grund der gefundenen Ergebnisse künstlich nachzubilden. Die von ihm hergestellten Erzeugnisse dienten ihm nicht nur zur Linderung eigener Krankheit; er hat sie auch von anderen anwenden lassen. (Vgl. J. Ziegler, Bemerkungen über gemeines Wasser, und besonders über natürliche und künstliche Mineralwasser. Winterthur 1799, S. 20.) — Wir geben hier, als geschichtliche Denkwürdigkeit, Bergmans Analyse des Pyrmonter Wassers wieder, nachdem wir sie auf die gegenwärtige Darstellungsform umgerechnet haben. Sie scheint freilich — falls in unserer Quelle kein Druckfehler vorliegt — in der Bestimmung des Magnesium-Ions und, damit zusammenhängend, in dem Werte für Hydrokarbonat-Ion verfehlt, im übrigen aber nicht übel gelungen zu sein. Bergman fand in 1 kg Pyrmonter Wasser

Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	0,07 g
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,46
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,42
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,04
Chlor-Ion (Cl')	0,10
Sulfat-Ion (SO_4'')	1,1
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	2,2
Gesamtmenge der festen Stoffe	4,4 g
Freies Kohlendioxyd (CO_2)	1,4

[3]) Systematische Beschreibung aller Gesundbrunnen und Bäder Deutschlands. Sehr vermehrte zweite Auflage. Königsberg 1776.

[4]) Systematische Übersicht und Darstellung der Resultate von 242 chemischen Untersuchungen mineralischer Wässer von Gesundbrunnen und Bädern. Berlin 1815. — Hoffmann hatte bereits 1789, 1794, 1798 und 1808 ähnliche Sammlungen veröffentlicht. Weiteres Material bringt K. A. Zwierlein, Allgemeine Brunnenschrift für Brunnengäste und Ärzte. Nebst kurzer Beschreibung der berühmtesten Bäder und Gesundbrunnen. 2. Auflage. Leipzig 1815.

F. A. K. Gren (1760–1798), K. F. Kielmeyer (1765–1844), M. H. Klaproth (1743–1817), W. A. Lampadius (1772–1842), F. A. Reuß (1761–1830), Valentin Rose d. j. (1762–1807), J. B. Trommsdorff (1770–1837), Alessandro Volta (1745–1827).

Um einen Begriff von den damaligen Leistungen auf dem Gebiete der Mineralquellenanalyse zu geben, teilen wir in der Tabelle auf Seite 182 einige jener Untersuchungsergebnisse mit. Wir wählen hierzu solche aus, die sich auf Quellen beziehen, von denen es bekannt ist, daß ihre chemische Zusammensetzung erheblichen Änderungen nicht unterliegt, und stellen neben sie die Resultate, die der Neuzeit angehörige Analysen derselben Quellen zeitigten. Selbstverständlich haben wir die alten Angaben derart umgerechnet, daß sie direkt mit den neueren verglichen werden können.

Diese Leistungen der ersten Scheidekünstler sind durchaus achtunggebietend; ihre Ergebnisse ermöglichen jedenfalls eine richtige allgemeine Kennzeichnung der untersuchten Quellen, und sie stimmen in gewissen Fällen für den oder jenen Bestandteil geradezu auffallend gut mit den später gefundenen überein. Daneben fehlt es freilich nicht an größeren Abweichungen, die für die Unvollkommenheit der damaligen Methoden und vor allem der technischen Hilfsmittel zeugen, und von einer ausreichenden Berücksichtigung der selteneren Bestandteile konnte naturgemäß gar keine Rede sein. So sind jene ältesten Quellenanalysen zwar für ihre Zeit recht bedeutungsvoll, für uns aber schließlich doch nur beachtenswerte geschichtliche Erinnerungsstücke, und sie dürfen vor allem nicht etwa als Beweismittel herangezogen werden, wenn es gilt, die Frage nach dem Grade der Veränderlichkeit der oder jener Quelle zu entscheiden.

Die maßgebende Vervollkommnung verdanken wir, wie auf so vielen anderen Gebieten der Chemie, so auch auf diesem, dem großen schwedischen Forscher Jöns Jakob Berzelius (1779–1848), der — zunächst im Interesse seiner in den Jahren 1812–1816 ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen — die Methodik der quantitativen Analyse wesentlich verschärfte und sie die ersten Stufen zu ihrer heutigen Höhe hinanführte. Berzelius selbst hat die gewonnene Erkenntnis und Fertigkeit wiederholt auch in den Dienst der Mineralwasseranalyse gestellt und sich mit sorgfältigen chemischen Untersuchungen namentlich der Quellen der böhmischen Bäder — Franzensbad, Karlsbad, Königswart, Marienbad, Saidschitz, Teplitz — beschäftigt.[1] Etwa gleichzeitig mit Berzelius — und in Beziehung auf die Untersuchungsmethoden auf seinen Schultern stehend — wandte sich auch der vormalige Arzt und spätere Apothekenbesitzer Fr. A. Struve (1781–1840) in Dresden erfolgreich unserer Aufgabe zu.[2] Seine Arbeiten bilden einen Teil seiner Bemühungen um eine getreue Nachbildung der natürlichen Mineralwässer für die von ihm ins Leben gerufenen „Mineralwasser-Anstalten“. Dank seiner exakten Veranlagung hatte er erkannt, daß die genaue qualitative und quantitative Analyse der betreffenden Wässer die unerläßliche Voraussetzung für die Herstellung künstlicher Ersatzmittel sei.[3]

---

[1] Gilberts Annalen der Physik 1823, 74, 113, 276. — Poggendorffs Annalen d. Physik 1825, 4, 245. — Das Österreichische Bäderbuch verweist für einige Franzensbader Quellen noch heute auf die Analysen von Berzelius.

[2] Eine bemerkenswerte Schilderung des von Struve befolgten Analysenganges findet sich in seiner Schrift: Über die Nachbildung der natürlichen Heilquellen. Zweites Heft. Dresden und Leipzig 1826, S. 10.

[3] Vgl. J. Minding, Vetters Annalen der Struveschen Brunnenanstalten 1841, 1, 1. Ferner L. Grünhut, Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, 15, 643.

Vergleichung der Ergebnisse
älterer und neuerer Mineralquellen-Analysen.

Namen der Quelle	Baden-Baden Ursprung		Karlsbad Sprudel		Kissingen Rakoczy		Pyrmont Salztrinkquelle		Wiesbaden Kochbrunnen	
Analytiker	C. F. Salzer	R. Bunsen	M. H. Klaproth	E. Ludwig und E. Zdarek	C. A. Hoffmann	R. Fresenius und L. Grünhut	J. E. Trompel	E. Hintz und L. Grünhut	Ritter	E. Hintz und L. Grünhut
Jahr der Untersuchung	1810	1857	1798	1910	1793	1913	1794	1904	1892	1904
1 kg des Mineralwassers enthält Gramm										
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	0,90	0,8476	2,4	1,675	3,2	2,183	3,0	2,735	2,4	2,691
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,26	0,1067	0,10	0,1218	0,52	0,4913	0,48	0,5224	0,32	0,3462
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,02	0,00428	—	0,04365	0,27	0,1804	0,40	0,1574	0,04	0,04984
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,01	0,017	0,002	0,00150	0,05	0,0102	—	0,00019	0,01	0,00332
Chlor-Ion (Cl')	1,6	1,300	0,41	0,5929	5,8	3,582	5,3	3,927	4,2	4,656
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,25	0,1441	2,3	1,620	0,39	0,7322	0,93	1,334	0,10	0,06242
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	0,24	0,1602	2,9	2,105	1,5	1,291	1,1	1,266	0,31	0,562
Meta-Kieselsäure (H_2SiO_3)	—	0,1545	0,07	0,06388	—	0,0172	—	0,03356	—	0,0837
Gesamtmenge der festen Stoffe	3,3	2,900	8,2	6,332	11,8	8,398	11,3	10,012	7,4	8,080
freies Kohlendioxyd (CO_2)	0	0,0352	0,291	0,4081	1,4	2,366	1,1	1,706	0,40	0,309

Im Gefolge solcher Untersuchungen, an denen sich in wachsendem Maße auch andere Forscher beteiligten, gelangen wir, etwa vom dritten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts ab, allmählich in den Besitz einer steigenden Anzahl brauchbarer Mineralquellenanalysen. Die weitgehenden Anforderungen an die Genauigkeit der Ergebnisse, die Häufung methodisch-technischer Schwierigkeiten üben, wie es scheint, einen besonderen Reiz aus, sich mit unserer Aufgabe zu beschäftigen, und so wenden sich führende Größen der Chemie ihr in stets erneuter Tätigkeit zu, die Methoden weiter ausbildend und unsere Einzel-Kenntnisse durch Ausführung zahlreicher Analysen vermehrend. Es seien nur die Namen von G. Bischof (1792—1870), R. W. Bunsen (1811—1899), H. von Fehling (1812—1885), R. Fresenius (1818—1897), J. von Liebig (1803—1873), E. Ludwig (1842—1915) und K. von Than (1834—1910) in dieser Beziehung genannt. Ja, Fresenius und Ludwig haben jeder geradezu eine Schule von Mineralquellenanalytikern herangebildet und so in ihren Mitarbeitern eifrige Fortsetzer ihres Werkes gefunden. R. W. Bunsen[1]) und R. Fresenius[2]) verdanken wir überdies zusammenfassende Darstellungen des von ihnen bei der Mineralwasser-Untersuchung befolgten analytischen Ganges.[3])

Eine moderne Mineralwasseranalyse — z. B. die unten auf S. 193 wiedergegebene des Wiesbadener Kochbrunnens — enthält Angaben über zahlreiche Bestandteile, von deren Vorkommen man früher überhaupt nichts gewußt hat. Heute werden sie, auch wenn ihre Menge nur nach Zehnteln, Hundertsteln oder gar Tausendsteln eines Milligrammes in 1 kg Wasser zu bemessen ist, mit ausreichender Genauigkeit quantitativ bestimmt. Um einen Begriff von der hierzu erforderlichen Sorgfalt zu geben, erwähnen wir, daß man zur quantitativen Ermittelung von Strontium-, Baryum- und Mangano-Ion, von Brom- und Jod-Ion, von Hydroarsenat- und Hydrophosphat-Ion, von Titansäure usw. meistens 40—60 kg Mineralwasser zu verarbeiten pflegt. Wo operiert man sonst noch in der chemischen Analyse mit Einwagen von solcher Größe!

Sieht man das Ergebnis dieser mühsamen Arbeit in Gestalt einer die Zusammensetzung des Mineralwassers zum Ausdruck bringenden Zahlentafel vor sich, so gesellt sich zu der Bewunderung der Kunst des Analysierens mit Recht alsbald die Frage nach dem Nutzen solcher Leistung. Sie ist erschöpfend beantwortet mit dem Hinweis auf die Bedeutung der chemischen Analyse für die pharmakologische Bewertung — und damit zugleich auch für die therapeutische Verwendung — der Mineralquellen. Denn die chemische Zusammensetzung eines Mineralwassers und seine arzneiliche Wirkung stehen in ursächlichem Zusammenhange, derart, daß die völlige Aufklärung der ersten wertvolle Fingerzeige gibt, in welcher Richtung die zweite zu erwarten ist.

Wir halten derartige Schlüsse, entgegen A. Winckler[4]), für durchaus zulässig; wir stimmen ihm aber bei, wenn er im übrigen schreibt: „Die von früheren Brunnen-

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 1871, 10, 391. — Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwässer. 2. Aufl. Heidelberg 1874.

[2]) Zeitschrift für analytische Chemie 1876, 15, 221. — Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 16. Aufl. Braunschweig 1895, S. 403. — Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. Braunschweig 1877/87, 2, 184.

[3]) Eine ausführliche Schilderung der heutigen Methodik der Mineralwasseranalyse liegt nicht im Plane dieses Buches. Eine solche gibt L. Grünhut in dem demnächst erscheinenden dritten Teile von Bd. 3 der 4. Auflage von J. Königs Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel.

[4]) Über die Hilfswissenschaften der Heilquellenlehre. Internationale Mineralquellen-Zeitung 1913, 15, Nr. 302.

schriftstellern gern geübte Methode, auf Grund des chemischen Nachweises von einem Dutzend Bestandteilen eines Mineralwassers ein Dutzend Heilanzeigen aufzustellen, indem man für jeden einzelnen Bestandteil die Heilwirkung aus einem pharmakologischen Lehrbuch herausschreibt, führt leicht zu Irrtümern." In der Tat kann eine solche Form der Bewertung, die übrigens nicht bloß auf ein früheres Schrifttum beschränkt ist, sondern auch im neueren gefunden wird, nicht lebhaft genug bekämpft werden. Die Heilanzeigen einer Mineralquelle stimmen durchaus nicht mit der Summe derjenigen ihrer Einzelbestandteile überein; im Gegenteil, wir wissen heute von unter Umständen eintretenden antagonistischen Einflüssen des einen Bestandteiles wider den anderen, die das auf Grund einer einfachen Summierung der Einzelwirkungen zusammengesetzte Bild wesentlich verändern müssen. Daraus folgt, daß eine Quelle nur dann richtig pharmakologisch beurteilt werden kann, wenn man sie als ein ungeteiltes Ganzes ins Auge faßt.

Der chemische Gesamtcharakter, der sonach für die Bewertung maßgebend ist, findet seinen nächstliegenden Ausdruck in der Eingliederung der Quelle in das im vorigen Abschnitt aufgestellte System. Damit lassen sich ihre Wirkungen in den allgemeinen Zügen voraussehen. Aber ihre Art ist nicht erschöpfend gekennzeichnet; innerhalb der Angehörigen einer und derselben Klasse bestehen noch weitgehende Unterschiede in der Zusammensetzung, die im einzelnen nicht minder weitgehende Abweichungen der Wirkung bedingen können. Die Einreihung in die Klasse gibt also bei einer bisher unbekannten Quelle nur den ersten orientierenden Hinweis; eine nähere Aufstellung der therapeutischen Indikationen ist erst dann möglich, wenn eine nähere Vergleichung ergeben hat, mit welchen bisher bekannten Vertretern der betreffenden Klasse der neue eine auch ins einzelne gehende Übereinstimmung zeigt. Die durch langjährige ärztliche Erfahrungen festgestellten Heilanzeigen dieser älteren Vertreter sind dann auch als diejenigen des neuen Heilschatzes zu unterstellen und auf ihre praktische Bewährung zu prüfen.

Eine derartige Vergleichung von Individuum zu Individuum muß sinngemäß in einer Gegenüberstellung der vollständigen Analysen der in Betracht kommenden Quellen bestehen. Niemals darf man sich, wie es im balneologischen Schrifttum leider immer noch zu finden ist, auf eine Vergleichung des Gehaltes an irgendwelchen herausgegriffenen Einzelbestandteilen einlassen, gleichgültig, ob sie nach Ionen oder — in der älteren Weise — nach Salzen erfolgt. Das eine verführt wie das andere notgedrungen zu der Art der Begutachtung, deren Unzulänglichkeit wir bereits dartaten; und darum ist beides grundsätzlich zu bekämpfen.

Die vorstehenden Auseinandersetzungen erweisen die Notwendigkeit jener Analysen, die größte Vollständigkeit und höchste Genauigkeit anstreben. Sie allein unterrichten den Arzt ausreichend und zugleich objektiv über das Werkzeug, dessen er sich bei seinem Handeln bedient; sie gehören deshalb zu den wichtigsten wissenschaftlichen Grundlagen der sich aus den Fesseln unkritischer Empirie befreienden Balneologie.

Daneben ergibt sich für die chemische Analyse noch eine zweite Aufgabe auf dem Gebiete des Mineralquellenwesens. Wir werden in dem sechsten Abschnitte dieses Kapitels zu zeigen haben, daß die Mineralwässer durchaus nicht immer in so unverändert gleichmäßiger Beschaffenheit dem Schoße der Erde entquellen, wie man das häufig anzunehmen geneigt ist. Insbesondere bei flach gefaßten Quellen ist vielmehr in verschiedener Beziehung mit einer Beeinflussung ihrer Zusammensetzung durch den ständig wechselnden hydrostatischen Druck des Grundwassers zu rechnen. Es besteht sowohl ein technisches als auch ein ärztliches Inter-

esse, in jedem einzelnen Falle über das Ausmaß solcher Gehaltsschwankungen der Mineralquellen unterrichtet zu sein. Der Techniker und Quellenbesitzer will daraus die Güte oder Abänderungsbedürftigkeit der von ihm angebrachten Fassung ermessen, der Arzt sich ein Urteil bilden über den Grad von Gleichmäßigkeit, den er bei dem von ihm empfohlenen Heilfaktor voraussetzen darf.

Derartigen Bedürfnissen vermag eine *einmalige* Analyse, sei sie noch so umfassend angelegt und noch so sorgfältig durchgeführt, naturgemäß nicht entgegenzukommen; sie werden nur durch möglichst häufige, am besten durch *tägliche Wiederholung* der chemischen Untersuchung befriedigt. Selbstverständlich erfordern derartige, in kurzen Zwischenräumen einander folgende Kontrollbestimmungen nicht entfernt den Umfang, den wir zuvor für die pharmakologische Bewertung als notwendig erkannten; es genügt vielmehr die regelmäßig wiederkehrende Feststellung des Gehaltes an den wesentlichen Hauptbestandteilen. Mehr könnte auch, schon mit Rücksicht auf den Zeitaufwand, dessen die Durchführung chemischer Analysen bedarf, nicht geleistet werden, und selbst in diesem beschränkten Umfange ist die Bewältigung der Arbeit nur möglich unter Benutzung besonderer, auf weitere Zeitersparnis gerichteter Methoden. An Stelle der umständlichen gewichtsanalytischen müssen maßanalytische Verfahren treten, auch auf die Gefahr hin, daß die mit ihrer Hilfe erzielten Ergebnisse teilweise etwas minder genau sind. In dieser Beziehung darf man die Ansprüche ruhig um ein geringes herabsetzen; kommt es doch für den vorliegenden Zweck nicht auf die *absoluten* Analysenwerte, sondern lediglich auf die *relative Vergleichbarkeit* der Untersuchungsbefunde an.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, ist in den letzten Jahren eine besondere „*Methodik rascher Mineralwasseruntersuchungen*“ geschaffen worden, an deren Ausarbeitung namentlich B. *Wagner*[1], K. *Zörkendörfer*[2], A. *Diel*[3], R. *van der Heide*[4], sowie R. *Fresenius* und L. *Grünhut*[5] beteiligt sind. Es gehört nicht zum Plane des vorliegenden Buches, jene Arbeitsweisen auch nur andeutend wiederzugeben; wir beschränken uns deshalb auf den Hinweis, daß in den aufgezählten Abhandlungen einfache, größtenteils maßanalytische Verfahren zur Ermittlung des Gehaltes an Calcium-, Magnesium-, Ferro-, Chlor-, Sulfat- und Hydrokarbonat-Ion sowie des Gehaltes an freiem Kohlendioxyd mitgeteilt sind. Damit ist ein brauchbares, zur Bewältigung der umschriebenen Aufgabe mehr als ausreichendes Rüstzeug beschafft. Außerdem hat sich in der Hand geübter Beobachter die regelmäßig wiederholte Bestimmung der *spezifischen elektrischen Leitfähigkeit* als ein geeignetes und sicheres Hilfsmittel zur Prüfung eines Mineralwassers auf die Konstanz seiner Zusammensetzung, bzw. zur Feststellung selbst geringer Schwankungen derselben, erwiesen[6], und in ähnlichem Sinne wurde auch die Ermittlung des Brechungsexponenten mittels des Eintauchrefraktometers[7]) empfohlen.

Wir fassen zusammen, indem wir sagen, daß die chemische Analyse den Mineralquellen gegenüber eine doppelte Aufgabe zu erfüllen hat. Einmal soll sie

---

[1]) Zeitschrift für Balneologie 1909/10 2, 338; 1911/12 4, 247; Allgemeine deutsche Bäderzeitung 1910 3, Nr. 13/14.

[2]) Zeitschrift für Balneologie 1910/11, 3, 392.

[3]) Zeitschrift für Balneologie 1910/11, 3, 670; 1912/13, 5, 131 u. 701.

[4]) Zeitschrift für Balneologie 1911/12, 4, 345.

[5]) Zeitschrift für analytische Chemie 1914, 53, 265; Zeitschrift für Balneologie 1915/16, 8, 8.

[6]) K. Zörkendörfer, Balneologische Zeitung 1904, 15, Wissenschaftlicher Teil, S. 58.

[7]) E. Riegler, Chemikerzeitung 1900, 24, Repertorium, 229. — H. Kionka, Balneologische Zeitung 1903, 14, 221 u. 237.

bei größter Vollständigkeit und unter Wahrung des höchsten erreichbaren Genauigkeitsgrades, das Wasser so kennzeichnen, daß seine pharmakologische Bewertung auf ihre Ergebnisse gegründet werden kann. Zum andern hat sie, unter Beschränkung auf die Hauptbestandteile und unter Anwendung vereinfachter Arbeitsweisen, in möglichst häufiger Wiederholung ein Bild von den Schwankungen in der Zusammensetzung der Quelle zu geben. Der vollen Befriedigung unserer wissenschaftlichen Bedürfnisse würde natürlich ein solches Ineinandergreifen der beiden Arten chemischer Untersuchung am besten entsprechen, bei dem zunächst durch die regelmäßigen einfachen Kontrollbestimmungen die äußersten Extreme in der normalen Beschaffenheit der Quelle festgelegt werden. Für diejenigen extremen Zustände, die nicht durch außergewöhnliche meteorologische Verhältnisse oder durch rasch vorübergehende Schwankungen des Grundwasserstandes bedingt sind, sollte dann — ebenso wie für den mittleren Zustand — das Bild unserer Kenntnis durch Ausführung je einer genauen und umfassenden Analyse vervollständigt werden. Zeigt sich dann bei der Fortsetzung der kurzfristigen Kontrolle einmal eine wesentlich größere Abweichung im Vergleich zu den bis dahin als normal erkannten Schwankungen, so ist der Wunsch einer abermaligen vollständigen Analyse nicht unberechtigt. In den allermeisten Fällen werden übrigens die Schwankungen nicht so erheblich sein, daß sie zu häufiger Erneuerung der ausführlichen Untersuchung Anlaß geben.

b) Die Darstellung der Analysenergebnisse.

Von den Fragen, die zur chemischen Analyse der Mineralquellen in Beziehung stehen, bedarf noch eine der Besprechung, die Frage nach der Form, in der die Ergebnisse der Untersuchung, der abgekürzten wie der ausführlichen, am zweckmäßigsten darzustellen sind. Ihre Beantwortung müssen wir mit einer Erörterung der Vorgänge einleiten, auf denen die quantitative chemische Analyse von Elektrolytlösungen beruht.

Denken wir uns, wir hätten eine Lösung von Magnesiumsulfat vor uns. Sie ist weitgehend dissoziiert, enthält also, neben ungespaltenen Molekeln des Salzes, vor allem Magnesium- und Sulfat-Ionen. Fügen wir ihr in Form einer Baryumchloridlösung Baryum-Ionen hinzu, so treten diese zunächst mit den Sulfat-Ionen zu einem unlöslichen Niederschlag, Baryumsulfat, zusammen:

$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = Ba\,SO_4.$$

Durch das Ausfallen dieses Niederschlages werden die von Haus aus vorhandenen Sulfat-Ionen praktisch vollständig aus der Lösung entfernt, und damit ist das Gleichgewicht zwischen dem ungespaltenen Anteil des Magnesiumsulfats und seinen Ionen zuungunsten der letzteren völlig verändert. Zu seiner Wiederherstellung müssen durch hinreichende Ionisierung jenes noch ungespaltenen Anteiles neue Sulfat-Ionen in die Lösung entsendet werden; auch diese aber werden durch weitere Anteile der im Überschuß zugegebenen Baryum-Ionen sofort wieder ausgefällt. Abermals ist demnach das eben zurückgewonnene Gleichgewicht gestört; der beschriebene Vorgang muß von neuem einsetzen, und das alles wiederholt sich in schnellem Ablauf so oft, bis die Gesamtmenge des Magnesiumsulfats vollständig gespalten[1], also auch sein vorher nicht im ionisierten Zustande vorhandener Sulfat-Anteil gleich

[1] Daß ein Teil der Magnesium-Ionen dann wiederum mit Chlor-Ionen der Baryumchloridlösung zu ungespaltenen Magnesiumchlorid-Molekeln zusammengetreten ist, sei ausdrücklich noch erwähnt.

den von Anbeginn sich findenden Sulfat-Ionen praktisch vollständig als Baryumsulfat-Niederschlag ausgeschieden worden ist. Filtriert man diesen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und bringt ihn zur Wägung, so hat man in ihm ein Maß für die Gesamtmenge des Sulfatrestes, gleichgültig, ob er zu Anbeginn als ungespaltenes Molekel oder als Ion in der Lösung vorhanden war.

Es bedarf kaum der Auseinandersetzung, daß bei der „Magnesium"-Bestimmung in unserer Lösung sich genau entsprechende Vorgänge abspielen, d. h. daß auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit und Natriumphosphatlösung alles Magnesium, das ionisierte wie das nicht ionisierte, in Gestalt von Magnesium-Ion der Fällung anheimfällt und als praktisch unlösliches Ammonium-Magnesium-Phosphat abgeschieden wird. Und wie in diesem Beispiel, so ergeht es in allen Fällen. Bei der Analyse der Lösungen von Elektrolyten werden die in ihnen enthaltenen Stoffe infolge stetig fortschreitender, durch die chemischen Umsetzungen bedingter Vorgänge allmählich praktisch vollständig in Form ihrer Ionen zur Reaktion gebracht und nur als solche schließlich quantitativ ermittelt.

Das alles gilt völlig unverändert für die Mineralquellen. Auch bei ihnen bestimmen wir vermittels der Hilfsmittel der quantitativen Analyse nicht die Stoffe, die wirklich darin enthalten sind, sondern nur die Ionen, aus denen jene Stoffe bestehen und in die sie zu einem Teile gespalten sind. Diese Darlegung zwingt zu dem Schluß, daß eine Darstellung der Analysenergebnisse, bei der nur die gefundenen Ionen-Werte angegeben werden, ganz abgesehen davon, wie groß der Dissoziationsgrad in Wirklichkeit sein möge — oder mit anderen Worten: eine Darstellung unter Voraussetzung einer 100-prozentigen Dissoziation —, daß eine solche der unmittelbarste und unbeeinflußte Ausdruck der experimentell gefundenen Ergebnisse ist.

Diese Anschauung ist in der Form, in der wir sie eben aussprachen, naturgemäß erst eine Errungenschaft des Zeitalters der physikalischen Chemie, an dessen Beginn die Aufstellung der Ionentheorie durch Arrhenius im Jahre 1887 steht. Sachlich aber ist sie weit älter, und es waren Überlegungen ganz ähnlicher Art, die lange zuvor die Mineralquellen-Analytiker veranlaßt hatten, ihre Ergebnisse in Form der Metalloxyde und der sogenannten Säureanhydride, bzw. bei Halogeniden der Halogene — der „Basen" und „Säuren", wie man das damals nannte — auszudrücken. Auch dem lag die Erkenntnis zugrunde, daß wir der Salze in der Lösung mittels analytisch-chemischer Hilfsmittel nicht Herr werden können, sondern nur ihrer basischen und sauren Bestandteile. Als solche gelten uns heute eben die Ionen ($MgSO_4 = Mg^{\cdot\cdot} + SO_4''$) und galten damals die „Basen und Säuren" ($MgSO_4 = MgO + SO_3$).

Wenn die zuletzt erwähnte Ausdrucksweise der älteren Chemiker in der Balneologie immer mehr beiseite gedrängt wurde und schließlich nahezu ganz verloren ging, so lag das daran, daß sie vermeintlichen Bedürfnissen des Arztes nicht gerecht wurde. Diesem galt die Heilwirkung der Quellen lange Zeit als eine ausgesprochene Salzwirkung. Er wollte also auch wissen, welche Salze in den Mineralwässern vorkommen, und veranlaßte so zu dem Unternehmen, den Gehalt an ihnen durch Berechnung aus den unmittelbaren Analysenergebnissen abzuleiten. Eine derartige Berechnung war um so bedenklicher, je mehr verschiedene „Basen" und „Säuren" nebeneinander vorkamen. Eine sichere experimentelle Grundlage gab es nicht; man stützte sich mangels einer solchen auf Regeln, die man teils aus der Löslichkeit, teils aus der damaligen Lehre von der chemischen Verwandtschaft ableiten zu können glaubte. Bunsen faßte die Basen und Säuren in der Reihenfolge zu Salzen

zusammen, die sich, bei fortschreitender Einengung der Lösung durch freiwillige Verdunstung bei 15°, auch als die Reihenfolge der nacheinander auskristallisierenden Stoffe, ihrem Löslichkeitsgrad gemäß, erwarten läßt. R. Fresenius und mit ihm die meisten anderen Analytiker legten die Anschauung zugrunde, daß die Säuren in der Reihenfolge ihrer Stärke an die gleichfalls nach ihrer Stärke geordneten Basen gebunden seien. Nebenher wurden aber auch hierbei noch Löslichkeitseigenschaften in Betracht gezogen, so daß man zu einem ganzen System von Regeln gelangte, nach denen die Berechnung bei Mineralquellen der und jener Klasse auszuführen war. Eine Zusammenstellung derselben haben E. Hintz und L. Grünhut[1]) gegeben.

Ganz abgesehen davon, daß sie die elektrolytische Dissoziation völlig unbeachtet lassen, vermag keine einzige dieser Regeln zu Ergebnissen zu führen, die ein auch nur annähernd getreues Bild der Wirklichkeit liefern. Schon 1865 hat Karl von Than[2]) mit Beziehung auf unsere Frage an der Hand von Löslichkeitsbestimmungen an Salzmischungen festgestellt, daß in der Lösung nicht einige, sondern vielmehr sämtliche möglichen Kombinationen der vorhandenen „Basen" und „Säuren" zugegen sind, oder — wie wir heute besser sagen — der vorhandenen Kationen und Anionen. Diese Tatsache bildete schon die Grundlage von Cl. L. Berthollets Verwandtschaftslehre (1801), und ihre Bedeutung für die Darstellung der Mineralwasseranalysen wurde bereits durch J. J. Berzelius[3]) erkannt. In dem Bericht über seine Untersuchung des Karlsbader Sprudels hebt er hervor, „daß wenn man in demselben Wasser mehrere Salze und selbst solche auflöst, welche nach der angenommenen Verwandtschaftsordnung sich nicht untereinander zersetzen, dennoch eine Zerlegung auf die Weise geschehen muß, daß jede Säure sich mit einem Teile einer jeden Basis vereinigt, und daß folglich Verbindungen zwischen allen gegenwärtigen Stoffen stattfinden". Und immer aufs neue ist seitdem den Mineralwasseranalytikern die Berücksichtigung dieser Tatsache empfohlen worden.[4]) Heute dürfen wir nicht mehr an ihr vorübergehen; keinesfalls ist sie mit einem spöttischen „Credo quia absurdum" aus der Welt zu schaffen, wie das A. Winckler[5]) versucht hat.

Wenn also z. B. im Wiesbadener Kochbrunnen 10 verschiedene Kationen und 8 verschiedene Anionen aufgefunden worden sind, so erhellt aus dem eben Gesagten, daß in dem Wasser neben den 10 + 8 = 18 verschiedenen freien Ionen auch noch die ungespaltenen Molekeln von 10 . 8 = 80 verschiedenen Salzen sich finden müssen. Zunächst kann man sich einen Weg vorstellen, der uns zur Kenntnis der Konzentration jedes einzelnen dieser 98 Bestandteile — also zu einem Wirklichkeitsbilde der chemischen Zusammensetzung — führen könnte. Man brauchte nur die Ergebnisse der 18, die vorhandenen Ionen betreffenden analytisch-chemischen Einzelbestimmungen in geeigneter Weise zu den 80 Konstanten in Beziehung zu setzen, von denen die Gleichgewichtszustände in den gemischten Lösungen jener Ionen abhängen, so würde man zu einem System von 98 Gleichungen mit 98 Unbekannten gelangen, durch deren Auswertung man das gesuchte erführe. Aber diese Lösung der gestellten Aufgabe erscheint nur als eine theoretische Möglichkeit, und sie ist praktisch undurchführbar, vor allem weil wir nur die wenigsten der erforderlichen Gleichgewichtskonstanten wirklich kennen, und weiter, weil — auch wenn wir über

1) Deutsches Bäderbuch. Leipzig 1907, S. 1.
2) Wiener Akademie. Sitzungsberichte der mathemat.-naturw. Klasse 1865, 51, II, 347.
3) Gilberts Annalen der Physik 1823, 74, 133.
4) Vgl. z. B. J. P. Bouquet, Annales de chimie et de physique 1854 [3 sér.], 42, 311. Ferner R. Haines, The chemical news 1863, 8, 29.
5) Internationale Mineralquellen-Zeitung 1913, 14, Nr. 300.

diese Kenntnis verfügten — die rein rechnerische Behandlung des Gleichungssystemes immer noch die allergrößten Schwierigkeiten bieten würde.

So müssen wir wohl noch für lange Zeit hinaus darauf verzichten, die Ergebnisse der Analyse einer Mineralquelle in einer Form darzustellen, die der Ausdruck der wirklichen Zusammensetzung ist. Angesichts dessen sind wir gezwungen, uns durch Übereinkunft für eine andere, willkürliche Darstellungsform zu entscheiden, von der wir aber natürlich verlangen müssen, daß sie der Wahrheit so nahe kommt wie es irgend angeht. Von vornherein sind dann nur die beiden folgenden Möglichkeiten denkbar, die wir an der Hand dieser Forderung gegen einander abzuwägen haben: entweder stellt man die Analysenergebnisse so dar, als ob nur Ionen zugegen wären, oder so, als ob nur Salze vorlägen.

Für die erste Form hatten wir gezeigt, daß sie den Vorzug besitzt, der unmittelbare und unbeeinflußte Ausdruck der experimentell gefundenen Tatsachen zu sein. Spricht das schon sehr zu ihren Gunsten, so kommt noch hinzu, daß sie bei der weitaus überwiegenden Mehrheit der Mineralwässer ohne weiteres auch der eben aufgestellten Forderung genügt. Aus der auf S. 143 mitgeteilten Tafel des Dissoziationsgrades verdünnterer Salzlösungen geht bereits hervor, daß die gewöhnlichen Mineralwässer, deren molare Elektrolytkonzentration selten mehr als 300 Millimol in 1 Liter beträgt, sehr stark dissoziiert sein müssen, und direkte Untersuchungen an ihnen, über die wir weiter unten noch berichten, bestätigen, daß ihr Dissoziationsgrad in der Tat meistens zwischen 0,7 und 0,8 liegt, also rund drei Viertel der vorhandenen Elektrolyte einbegreift. In solchen Wässern walten die Ionen demnach erheblich über die nicht dissoziierten Molekeln der Salze vor; für sie liefert also die Berechnung auf Ionen einen der Wahrheit erheblich näher kommenden Ausdruck als die auf Salze.

Wie steht es aber um die Mineralwässer von höherem Gehalt an gelösten Stoffen, vor allem um die Solen, deren molare Elektrolyt-Konzentration bis zu 5000 Millimol in 1 Liter reichen kann, und um die Bitterwässer, die bei oft gleichfalls ziemlich hohem Gehalt häufig die Ionen des verhältnismäßig schwach dissoziierten Magnesiumsulfats enthalten? Um hierüber zu unterrichten, geben wir zunächst die folgende Tafel des Dissoziationsgrades konzentrierter wäßriger Lösungen solcher Salze, deren Ionen vorwaltende Bestandteile der Solquellen und Bitterwässer sind. Die Konzentrationsangaben sind aus Zweckmäßigkeitsgründen hier ausnahmsweise nicht auf Millimol im Liter, sondern auf Gramm in 1 kg bezogen.

Dissoziationsgrad
konzentrierter wäßriger Salzlösungen.

	Konzentration (g in 1 kg)					
	50	100	150	200	250	300
Natriumchlorid (NaCl)	0,697	0,607	0,520	0,458	0,385	—
Natriumsulfat (Na_2SO_4)	0,499	0,401	0,329			
Calciumchlorid ($CaCl_2$)	0,594	0,505	0,426	0,352	0,278	0,207
Magnesiumchlorid ($MgCl_2$)	0,565	0,444	—	0,257	—	0,119
Magnesiumsulfat ($MgSO_4$)	0,298	0,269	0,147	0,104	0,069	

Die Zusammenstellung läßt erkennen, daß von den Solquellen nur diejenigen mit mehr als 150 g gelösten festen Stoffen in 1 kg und von den Bitterquellen — deren Gehalt an gelösten Stoffen ja bis auf eine Ausnahme 50—60 g in 1 kg nicht über-

schreitet[1]) — nur die echten Bitterquellen, d. h. die, in denen die Ionen des Magnesiumsulfats vorwalten, einen Dissoziationsgrad unter 0,5 aufweisen können. Die so abgegrenzten wenigen Fälle sind es demnach, auf die allenfalls der Satz nicht mehr zutreffen konnte, daß die Darstellung so, als ob nur Ionen zugegen wären, ohne weiteres den der wahren Zusammensetzung am nächsten liegenden Ausdruck liefert.

Bietet nun in diesen Fällen die Darstellung nach Salzen das richtigere? Man kann auch das nicht allgemein behaupten, und es gilt höchstens für diejenigen unter den höher konzentrierten Mineralquellen, die praktisch nahezu als Lösungen eines einzigen Salzes angesehen werden können, d. h. die so gut wie nur je eine Art Kation und eine Art Anion enthalten. Das sind die paar reinen Solquellen mit höherem Gehalt als 150 g in 1 kg. Für alle anderen Fälle, mag es sich nun um schwache oder konzentriertere Wässer, um echte Bitterquellen oder um Quellen irgend einer anderen Art handeln, für alle diese muß gesagt werden: gegenüber der Mannigfaltigkeit, die sich in dem Auftreten sämtlicher möglichen Salzkombinationen kundgibt, sind wir mittels keiner einzigen der bestimmte einzelne Salze einseitig in den Vordergrund stellenden Berechnungsweisen in der Lage, ein der Wahrheit nahe kommendes Bild zu liefern.

Theoretisch ist damit jegliche heute mögliche Salzberechnung als unzulässig erledigt. Praktisch kommt noch hinzu, daß man mangels einer gesicherten wissenschaftlichen Grundlage bei der Ausführung der Rechnung bald diesen, bald jenen Gesichtspunkt — bald die Löslichkeit, bald vermeintliche Gesetze der chemischen Verwandtschaft und bald auch beides nebeneinander — in den Vordergrund stellte, und daß infolge solcher Unsicherheit und solchen Schwankens ein und dieselben analytischen Ergebnisse durch verschiedene Verfasser und zu verschiedenen Zeiten einen ganz verschiedenartigen Ausdruck finden mußten. Daß damit die Vergleichbarkeit solcher Mineralquellenanalysen völlig in Frage gestellt ist, darauf ist in Wort und Schrift oft genug hingewiesen worden. Besonders eindringlich erläuterte es z. B. A. Lenné[2]), wenn er mit Beziehung auf den Großen Sprudel zu Neuenahr schreibt:

„Im Jahre 1861 berechnete Mohr unter anderen Stoffen im Liter 0,09 g schwefelsaures Natron und 0,028 g reines Kali, ebenso verfuhr Bertkau im Jahre 1875. Fresenius und Hintz dagegen verteilten im Jahre 1894 die gefundene Schwefelsäure auf Kali und Natron; und das Sprudelwasser enthielt 0,04 g schwefelsaures Natron und 0,05 g schwefelsaures Kali. Eine erneute Untersuchung von Hintz und Grünhut im Jahre 1901 ergab dann, wie die frühere, nur nach den neuen Formeln benannt: Ammoniumhydrokarbonat 0,0047 g, Natriumchlorid 0,10 g, Kaliumsulfat 0,05 g, Natriumsulfat 0,04 g, und heute enthält der Sprudel, ohne erneute Untersuchung nur durch Umstellung der Originalwerte aus Zweckmäßigkeitsgründen: kein Ammoniumhydrokarbonat, dafür 0,003 g Ammoniumchlorid, kein Kaliumsulfat, sondern 0,048 g Kaliumchlorid, die Menge des Natriumsulfats ist von 0,04 g wieder auf die ursprünglichen 0,09 g gestiegen, dagegen das Natriumchlorid von 0,10 g auf 0,06 g gesunken."

In gleicher Richtung sei angeführt, daß man auf Grund der früheren Berechnungsart in zahlreichen Analysen salinischer oder sulfatischer Quellen einen teilweise recht hohen Gehalt von Magnesiumsulfat angab (1 g in 1 kg und mehr), während bei erneuter Berechnung derselben Analysen nach den Grundsätzen einer späteren

[1]) Vgl. die Übersichtstafel Seite 237.

[2]) Berliner klinische Wochenschrift 1907, Nr. 25.

Zeit sich nichts mehr von diesem Salze vorfand.[1]) Welche Folgen mögen derartige Unterschiede in Beziehung auf den Gehalt an einem Stoffe von so ausgeprägter Wirkung wie das Magnesiumsulfat auf die pharmakologische Bewertung jener Wässer ausgeübt haben! Und wer wollte nicht Lenné beistimmen, wenn er angesichts all dieser Dinge ausruft: Was nützen Analysentafeln, die so tun, „als ob Salze vorhanden sind, die in Wirklichkeit gar nicht und in keinem Falle in der angegebenen Menge vorhanden sind".

Diese Darlegungen enthalten den ausreichenden Beweis dafür, daß die Berechnung auf Salze praktisch nachteilig ist, und daß sie uns nicht in die Lage versetzt, zu einem der Wahrheit nahe kommenden Ausdruck der Zusammensetzung einer Mineralquelle zu gelangen. Deshalb steht sie auch bei den höherhaltigen Solen und den Bitterwässern hinter der Berechnung auf Ionen zurück, trotz der Bedenken, die der niedrige Dissoziationsgrad zunächst gegen diese auslöste. Solange wir darauf verzichten müssen, in unseren Analysentafeln die wirklichen Bestandteile des Wassers der Menge nach anzugeben, so lange muß folglich die übereinkunftmäßige Darstellung nach Ionen unter Voraussetzung einer vollständigen (100-prozentigen) Dissoziation bei allen Wässern als die sachgemäßeste Art der Mitteilung von Analysenergebnissen gelten.

Es hat lange gedauert, bis dieser so wohl gefestigte Satz anerkannt wurde. Schon 1865, also bereits vor Aufstellung der Ionentheorie, hatte K. von Than[2]) eine Darstellungsform begründet, die praktisch mit der eben entwickelten übereinstimmt. Seine Vorschläge verhallten nahezu ungehört, auch dann noch, als er sie nach der glänzenden Entwicklung der Theorie der Lösungen, nunmehr gestützt auf diese, im Jahre 1890 erneuerte.[3]) Nur in Arbeiten E. Ludwigs und seiner Schüler[4]) fanden sie Berücksichtigung. Neue Anregungen kamen dann von W. Ostwald[5]), H. Koeppe[6]), Fr. Raspe[7]), F. P. Treadwell[8]) und von E. Hintz und L. Grünhut[9]); aber erst als es den beiden zuletzt Genannten vergönnt war, das von ihnen ausgearbeitete Schema im Deutschen Bäderbuche[10]) zur Durchführung zu bringen und mehr als 600 Analysen einheitlich danach darzustellen, brach sich der Fortschritt wirklich Bahn. Heute finden wir jenes Schema auch im Österreichischen Bäderbuche[11]),

---

[1]) E. Hintz, Bericht über die Verhandlungen und Beschlüsse der Hauptversammlung des Vereins der Kurorte und Mineralquellen-Interessenten usw. in Kissingen 1905, S. 44.

[2]) Wiener Akademie, Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse 1865, 51, II, 347.

[3]) Tschermaks Mineralogische und petrographische Mitteilungen 1890, N. F., 11, 487. — Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn 1892, 9, 303.

[4]) Beispielsweise Tschermaks Mineralogische und petrographische Mitteilungen 1899, N. F., 19, 470; 1900, N. F., 20, 185. — Wiener klinische Wochenschrift 1899, 12, 708.

[5]) Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1897, S. 199.

[6]) Archiv für Balneotherapie und Hydrotherapie 1898, 1, Heft 8; 1900, 2, Heft 4; Deutsche Medizinal-Zeitung 1902, Nr. 50; Therapeutische Monatshefte 1902, 16, Heft 8. — Physikalische Chemie in der Medizin. Wien 1900, S. 132.

[7]) Zeitschrift für die gesamte Kohlensäure-Industrie 1896, 2.

[8]) Chemische Untersuchung der Schwefeltherme von Baden, Kanton Aargau. Aarau 1896.

[9]) Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Ebener Sprudels. Wiesbaden 1902, S. 19. — Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, 15, 643; 1903, 16, 842; 1908, 21, 2339. — Balneologische Zentralzeitung 1903, 81. — Zeitschr. f. analytische Chemie 1910, 49, 221.

[10]) Deutsches Bäderbuch. Bearbeitet unter Mitwirkung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes. Leipzig 1907.

[11]) Oesterreichisches Bäderbuch. Herausgeg. von K. Diem. Berlin und Wien 1914.

in einem amtlichen japanischen Sammelwerke[1]), in einer zusammenfassenden Arbeit von G. Nußberger[2]) über die Quellen Graubündens und in zahlreichen Einzelberichten der verschiedensten Verfasser angenommen und schließlich auf Antrag von H. Fresenius durch den siebenten internationalen Kongreß für angewandte Chemie[3]) zur internationalen Anwendung empfohlen. Damit kann es als allgemein eingeführt gelten.

Ablehnend dagegen haben sich nur A. Winckler[4]) und W. Vaubel[5]) verhalten. Soweit ihre Einwände sachlicher Natur sind, haben wir sie an dieser Stelle durch den Gang unserer Darstellung im voraus erledigt; auch sind ihnen Fr. Auerbach[6]), A. Lenné[7]) und M. Roloff[8]) in besonderen Veröffentlichungen entgegengetreten. Und gegenüber dem von Winckler geltend gemachten Zweckmäßigkeitsgrund, daß der Praktiker aus der Ionentafel wenig entnehmen könne, und daß somit die Darstellung nach Salzen seinem Bedürfnis besser entgegenkomme, muß immer wieder ausgesprochen werden, daß die physikalische Chemie, auch abseits der uns hier beschäftigenden Frage, eine so erhebliche Bedeutung für die Medizin gewonnen hat, daß die Kenntnis und Beherrschung ihrer Grundanschauungen ohnedies von dem Arzte gefordert werden muß. Das Verständnis für die Ionentafel und die Fähigkeit, sie sachgemäß zu deuten, ist deshalb als allgemein vorhanden vorauszusetzen.

In der in Gestalt einer Ionentafel wiederzugebenden Analyse werden nach dem zuletzt erwähnten Schema alle Verbindungen, die einer praktisch erheblichen elektrolytischen Dissoziation fähig sind, als Ionen, und zwar unter Voraussetzung vollständiger Dissoziation, angeführt, die übrigen als ungespaltene Molekeln. Zu letzteren gehören freie Borsäure, freie arsenige Säure, freie Kieselsäure, freie Titansäure usw., ferner gelöste Gase wie Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Methan usw.

Die Ionentafel gibt in drei senkrecht nebeneinander angeordneten Stäben die Menge der einzelnen Bestandteile in drei verschiedenen Konzentrationseinheiten an: in Gramm in 1 kg, in Milligramm-Ion in 1 kg und endlich in Milli-Val in 1 kg. Diejenigen Bestandteile, die nur als ungespaltene Molekeln aufgeführt werden, sind lediglich in Gramm und Milli-Mol auszudrücken; für sie fallen also die Angaben des dritten Stabes weg.

Eine derartige Bezugnahme auf mehrere, verschiedene Einheiten ist in der Tat erforderlich. Man bedarf der Grammwerte, weil sie eine Vorstellung über die Menge der Einzelbestandteile in einem allgemein geläufigen Maßstab vermitteln. Andererseits ergeben die Angaben in Milligramm-Ion und Milli-Mol nach Summierung die osmotische Konzentration für den Fall der vollständigen Dissoziation, die ihrerseits durch Vergleichung mit der wirklichen osmotischen Konzentration Schlüsse auf den Dissoziationsgrad ermöglicht. Ferner sind die Milligramm-Ion-Werte für Betrachtungen über den Konzentrationsgrad der Mineralwässer, wie wir sie im nächsten

[1]) Die Bade- und Luftkurorte Japans. Herausgeg. von d. K. japan. hygienischen Untersuchungsanstalt. Tokyo 1911.

[2]) Heilquellen und Bäder im Kanton Graubünden 1914.

[3]) M. L. Lindet, Compte rendu de la commission internationale d'analyses au VIIme congrès international de chimie appliquée tenu à Londres 1909. Paris 1909, S. 125. — Ferner Zeitschrift für angewandte Chemie 1909, 22, 1468.

[4]) Allgemeine deutsche Bäderzeitung 1907, Nr. 47.

[5]) Zeitschrift für öffentliche Chemie 1907, 13, 419; 1908, 14, 80, 104, 232.

[6]) Balneologische Zeitung 1907, 18, Wissenschaftl.-techn. Teil, S. 26.

[7]) Berliner klinische Wochenschrift 1907, Nr. 23.

[8]) Zeitschrift für öffentliche Chemie 1908, 14, 53 u. 229.

Abschnitt verfahren werden, unentbehrlich. Die Milli-Val-Werte endlich lassen, indem man sie einzeln miteinander vergleicht, erkennen, welche Kationen und Anionen als die vorwiegenden anzusehen sind; sie sind demnach grundlegend für die Einreihung der betreffenden Mineralquelle in das System. Aus leicht ersichtlichen Gründen — nämlich weil sich Kationen und Anionen zu neutralen Molekeln ergänzen — muß die Milli-Val-Summe der ersteren derjenigen der letzteren gleich sein, und diese Summe ist gleichzeitig auch die Maßzahl für die äquivalente Elektrolyt-Konzentration des Mineralwassers.

Um den Übergang von der älteren Ausdrucksweise zu der gegenwärtigen zu erleichtern, hat man bisher der Ionentafel als Ergänzung immer noch eine Berechnung auf Salze hinzugefügt. Im Gegensatz zu der früher üblichen Mannigfaltigkeit wird jedoch diese Salztafel durchweg nach einheitlichen, im Deutschen Bäderbuch näher entwickelten Gesichtspunkten berechnet und so wenigstens eine Vergleichbarkeit der Analysen gewährleistet. Nochmals sei aber daran erinnert, daß eine solche Salztafel nicht der Ausdruck der wahren Zusammensetzung ist, und daß sie lediglich auf willkürlichen Annahmen beruht, die nur nach Zweckmäßigkeitsgründen getroffen sind. Im übrigen erscheint es uns an der Zeit, daß diese ausschließlich als Behelf zur Erleichterung eines Übergangszustandes zugestandene Salztafel zum wenigsten aus dem wissenschaftlichen Schrifttum zu verschwinden beginne; sie heute auch schon aus den Werbeschriften der Bäderverwaltungen auszumerzen, dürfte schwerer fallen.

Der Untersuchungsbericht soll außer den vorstehend gekennzeichneten Angaben nach Möglichkeit noch Mitteilungen über das spezifische Gewicht des Mineralwassers und über die Temperatur der Quelle enthalten. Für die gelösten Gase ist die Raumerfüllung bei Quellentemperatur und bei einem Druck von 760 mm Quecksilbersäule hinzuzufügen. Endlich sind auch die Ergebnisse der Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit und des Gefrierpunktes aufzuführen. Als Beispiel eines derart gestalteten Analysenbefundes teilen wir das Ergebnis der von E. Hintz und L. Grünhut[1]) ausgeführten Untersuchung des Wiesbadener Kochbrunnens mit.

Analyse des Wiesbadener Kochbrunnens.

Analytiker: E. Hintz und L. Grünhut (1904).
Spezifisches Gewicht: 1,00554 bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°.
Temperatur: 65,7°.

1. Berechnet auf Ionen.

In 1 kg des Mineralwassers sind enthalten:

Kationen.	Gramm	Milligramm-Ion bzw. Milli-Mol	Milli-Val
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,09657	2,467	2,467
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	2,691	116,8	116,8
Lithium-Ion ($Li^{\cdot}$)	0,003758	0,5346	0,5346
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$)	0,00630	0,349	0,349
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,3462	8,633	17,27
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0,01248	0,1425	0,2850
Baryum-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0,000669	0,0049	0,0097
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,04984	2,046	4,092
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,00332	0,0594	0,119
Mangano-Ion ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0,000582	0,0106	0,0212
			141,9

[1]) Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde 1907, 60, 29.

Anionen.			
Nitrat-Ion (NO_3')	0,0018	0,029	0,029
Chlor-Ion (Cl')	4,656	131,3	131,3
Brom-Ion (Br')	0,00338	0,0422	0,0422
Jod-Ion (J')	0,000017	0,0001	0,0001
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,0624	0,650	1,30
Hydrophosphat-Ion (HPO_4'')	0,000026	0,0003	0,0006
Hydroarsenat-Ion ($HAsO_4''$)	0,00017	0,0012	0,0024
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	0,562	9,21	9,21
	8,497	272,3	141,9
meta-Borsäure (HBO_2)	0,00420	0,0955	
meta-Kieselsäure (H_2SiO_3)	0,08368	1,093	
meta-Titansäure (H_2TiO_3)	0,000008	0,0001	
	8,589	273,5	
freies Kohlendioxyd (CO_2)	0,309	7,02	
freier Stickstoff (N_2)	0,00582	0,207	
freier Sauerstoff (O_2)	0,00140	0,0437	
	8,905	280,7	

Daneben Spuren von Cäsium- und Rubidium-Ion, Methan und Schwefelwasserstoff.

2. Mit Beziehung auf die quantitativ bestimmten Bestandteile entspricht das Mineralwasser ungefähr einer Lösung, welche in 1 kg enthält:

Kaliumnitrat (KNO_3)	0,002975 g	
Kaliumchlorid (KCl)	0,1848	
Natriumchlorid ($NaCl$)	6,829	
Natriumbromid ($NaBr$)	0,004347	
Natriumjodid (NaJ)	0,000021	
Lithiumchlorid ($LiCl$)	0,02271	
Ammoniumchlorid (NH_4Cl)	0,01867	
Calciumchlorid ($CaCl_2$)	0,5599	
Calciumsulfat ($CaSO_4$)	0,08848	
Calciumhydrophosphat ($CaHPO_4$)	0,000037	
Calciumhydroarsenat ($CaHAsO_4$)	0,000216	
Calciumhydrokarbonat [$Ca(HCO_3)_2$]	0,379	
Strontiumhydrokarbonat [$Sr(HCO_3)_2$]	0,02560	
Baryumhydrokarbonat [$Ba(HCO_3)_2$]	0,001262	
Magnesiumhydrokarbonat [$Mg(HCO_3)_2$]	0,2905	
Ferrohydrokarbonat [$Fe(HCO_3)_2$]	0,01056	
Manganohydrokarbonat [$Mn(HCO_3)_2$]	0,001874	
meta-Borsäure (HBO_2)	0,004201	
meta-Kieselsäure (H_2SiO_3)	0,08368	
meta-Titansäure (H_2TiO_3)	0,000008	
	8,586 g	
freies Kohlendioxyd (CO_2)	0,309	= 194 ccm bei 63,7° u. 760 mm Druck
freien Stickstoff (N_2)	0,00582	= 5,8 " " 63,7° " 760 " "
freien Sauerstoff (O_2)	0,00140	= 1,2 " " 63,7° " 760 " "
	8,902 g	

3. Spezifische elektrische Leitfähigkeit (bezogen auf cm-Würfel) $\varkappa_{63,7}$ = 0,02724 reziproke Ohm.

4. Initial-Gefrierpunkt: —0,491°.

Von all den Angaben einer solchen Zusammenstellung sind diejenigen des ersten und dritten Stabes der Ionentafel die wichtigsten; die des ersten Stabes, weil sie

— wie schon gesagt — ein Bild der Zusammensetzung nach Gewichtsmengen, also in einer gewohnten und leicht überschaubaren Gestalt, bieten, die des dritten, weil sie über die stochiometrischen Beziehungen der Bestandteile unterrichten. Diese aber sind maßgebend für das Gesamtbild der chemischen Beschaffenheit, das seinerseits wieder die Stellung im System bedingt und damit die Vorstufe einer sachgemäßen Bewertung anweist. Mit Rücksicht darauf ist den Milli-Val-Werten fast noch höhere Bedeutung beizumessen als den Grammwerten, und die Kenntnis der Milli-Val-Konzentration der Hauptbestandteile reicht im Verein mit einigen wenigen anderen Angaben aus, das Mineralwasser in bereits recht weitgehender Weise zu kennzeichnen.

Zur möglichst deutlichen Veranschaulichung lassen sich die für eine solche Kennzeichnung notwendigen Werte nach dem Vorschlag von E. Hintz und L. Grünhut[1] zu einem Schaubilde vereinigen. Im Deutschen Bäderbuch sind auf beigegebenen farbigen Tafeln sehr zahlreiche derartige Schaubilder vorgeführt; hier begnügen wir uns mit einem kurzen Hinweis, für den Figur 67[2] ausreichende Beispiele bietet. (S. Seite 196.)

Das Schaubild schließt nicht alle Bestandteile ein, sondern ist auf die hauptsächlichsten, und zwar in seinem Hauptteil zunächst auf die Ionen $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, Cl', SO_4'' und HCO_3' sowie auf das freie Kohlendioxyd beschränkt. In einzelnen Fällen sind auch noch andere Bestandteile zu berücksichtigen, insbesondere bei Vitriolquellen Ferro-, Ferri- und Aluminium-Ion. Dieser Hauptteil des Schaubildes besteht aus zwei parallel angeordneten farbigen Streifen, auf deren oberem die Kationen, auf deren unterem die Anionen hintereinander, und in der eben angegebenen Reihenfolge von links nach rechts fortlaufend, angeordnet sind. Beide Streifen sind, wegen der Gleichheit der Milli-Val-Summen, gleich lang. Der Streifen, welcher dem freien Kohlendioxyd entspricht, ist rechts an den Anionenstreifen angefügt.

Die Konzentration der genannten Bestandteile wird in erster Linie durch die Länge der Streifen ausgedrückt, und zwar bedeutet je eine Längeneinheit 1 Milli-Val in 1 kg Mineralwasser. Bei Quellen mit hohem Gehalt an gelösten Bestandteilen würden bei unveränderter Anwendung des einmal gewählten Maßstabes die Streifen unübersichtlich lang werden. Man setzt sie in solchen Fällen deshalb besser in ihrer Länge herab und vergrößert dafür ihre Breite in dem entsprechenden Verhältnis (vgl. z. B. Hunyadi János in Figur 67, wo die Länge auf $\frac{1}{3}$ herabgesetzt, die Breite verdreifacht wurde). Streng genommen, ist demnach im Schaubild nicht die Länge der einzelnen Streifen der Konzentration der betreffenden Bestandteile proportional sondern ihr Flächeninhalt. Für die Solquellen würde auch diese Darstellung noch zu großen Raum beanspruchen; daher ist bei ihnen der Flächenmaßstab auf $\frac{1}{4}$ des bei den übrigen Quellen angewandten herabzusetzen. Die Anwendung dieses verkleinerten Maßstabes ist, um Irrtümer auszuschließen, durch Benutzung tieferer Farbentöne zu kennzeichnen.

Die bisher beschriebene Darstellung in Milli-Val läßt keinen direkten Schluß auf die Gramm-Konzentration des Mineralwassers zu. Um auch hierüber durch das Schaubild zu unterrichten, ist diesem jedesmal oben ein schwarzer Strich hinzu-

[1] Balneologische Zentralzeitung 1903, S. 47. — Balneologische Zeitung 1904, 15, Nr. 26. — Deutsches Bäderbuch 1907, S. LXI.

[2] Aus technischen Gründen ist das Schaubild nicht farbig, sondern in Schwarzdruck wiedergegeben. Statt der hier benutzten Schraffen sind im Deutschen Bäderbuch folgende Farben gewählt: $Na^{\cdot}$ rot, $Ca^{\cdot\cdot}$ violett, $Mg^{\cdot\cdot}$ grün, Cl' blau, SO_4'' orange, HCO_3' gelb, CO_2 schwarz.

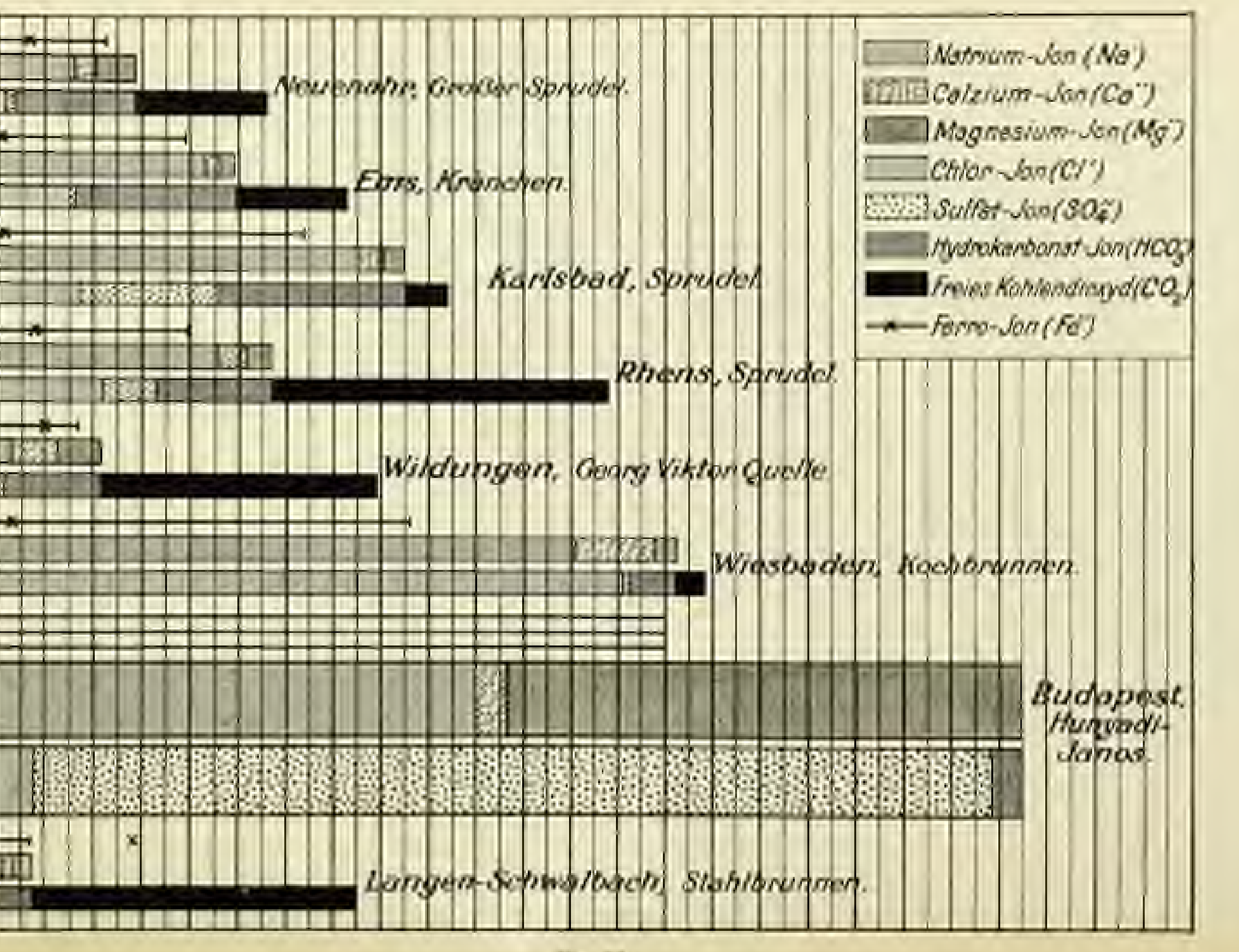

Natrium-Jon (Na·)
Calzium-Jon (Ca··)
Magnesium-Jon (Mg··)
Chlor-Jon (Cl')
Sulfat-Jon (SO4'')
Hydrokarbonat-Jon (HCO3')
Freies Kohlendioxyd (CO2)
Ferro-Jon (Fe··)
Neuenahr, Großer Sprudel.
Ems, Kränchen.
Karlsbad, Sprudel.
Rhens, Sprudel.
Wildungen, Georg Viktor Quelle.
Wiesbaden, Kochbrunnen.
Budapest, Hunyadi-Janos.
Langen-Schwalbach, Stahlbrunnen.

Fig. 57.

gelegt, dessen Länge der Summe der gelösten festen Stoffe entspricht. Der Maßstab ist so gewählt, daß 10 Längeneinheiten 1 g in 1 kg entsprechen; bei hohen Konzentrationen (vgl. Hunyadi Janos) muß der Strich in mehrere Parallelstriche zerlegt werden, bei **Solquellen** erfolgt außerdem eine Herabsetzung des Maßstabes auf $^1/_5$. Dieser Strich gestattet ferner die Ausdehnung der Schaubilddarstellung auf diejenigen Bestandteile, die nur in kleinen Mengen vorkommen, aber therapeutisch wichtig sind, also z. B. auf $Li^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, Br', J' sowie auf den Gesamtschwefel (d. h. den in Form von HS', H_2S und S_2O_3'' vorhandenen). Ihre Mengen, ausgedrückt in Gramm in 1 kg, sind in 100fach vergrößertem Maßstab auf dem Strich abgetragen[1]; es bedeutet also für **diese** Darstellung eine Längeneinheit 1 mg in 1 kg. In einzelnen Fällen, namentlich bei Eisenquellen (vgl. hierzu Langenschwalbach in Figur 67) kann wegen des 100fach vergrößerten Maßstabes eine solche Marke jenseits des Endes des schwarzen Striches zu liegen kommen. Für diese Nebenbestandteile bleibt auch bei den Solquellen der Maßstab derselbe wie bei den übrigen Quellen.

Wir geben im Anschluß an die Figur noch einige weitere Erläuterungen, die bestimmt sind, die Nutzanwendung der Schaubilder zu kennzeichnen. Bei den ersten vier Darstellungen (Neuenahr, Ems, Karlsbad, Rhens) überwiegt die Länge des grauen HCO_3'-Streifens die Summe der darüber befindlichen lila $Ca^{\cdot\cdot}$- und grünen $Mg^{\cdot\cdot}$-Streifen; beim Einkochen solcher Wässer bleibt also nach dem Ausfallen des Calziums und Magnesiums als Karbonat noch überschüssiges Karbonat-Ion zurück, sie besitzen „Alkalität im engeren Sinne" (vgl. S. 173). Die Zugehörigkeit zu den alkalischen Quellen kann demnach ohne weiteres an der in Rede stehenden Eigenart des Schaubildes erkannt, ja es kann sogar die „engere" Alkalität ihrem **quantitativen** Betrage nach abgelesen werden. Sie entspricht **dem** Teile des grauen HCO_3'-Streifens, der **nicht** mehr unter dem grünen $Mg^{\cdot\cdot}$- und dem lila $Ca^{\cdot\cdot}$-Streifen liegt, der also nach links über den letzteren hinausragt.

Im übrigen erkennt man weiter, daß der Große Sprudel zu Neuenahr, weil der $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Streifen, zusammen genommen, schon etwa ebenso lang sind wie der $Na^{\cdot}$-Streifen, als eine erdig-alkalische Quelle zu bezeichnen ist. Das Auftreten eines längeren Cl'-Streifens kennzeichnet das Emser Kränchen näher als alkalisch-muriatische Quelle. Beim Karlsbader und beim Rhenser Sprudel findet sich überdies noch der SO_4''-Streifen in bemerkenswerter Länge ein; das verweist beide unter die alkalisch-muriatisch-salinischen Wässer. Leicht bemerkt man aber, daß einerseits bei dem Karlsbader Sprudel durch die verhältnismäßig größere Länge des SO_4''-Streifens die stärker salinische Art, und anderseits beim Rhenser Sprudel durch die erhebliche Länge des schwarzen CO_2-Streifens der Charakter als Säuerling zum Ausdruck gebracht wird.

Im Wildunger Wasser sehen wir nur die lila und grünen $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Streifen einerseits und die grauen und schwarzen HCO_3'- und CO_2-Streifen anderseits einige Bedeutung besitzen: es liegt ein erdiger Säuerling vor. Der Wiesbadener Kochbrunnen weist ein sehr erhebliches Vorwalten des roten $Na^{\cdot}$ und des blauen Cl'-Streifens auf; er ist eine reine Kochsalzquelle. Bei dem Hunyadi-Janos zeigte sich als überragend der orange SO_4''-Streifen, und über ihm der grüne $Mg^{\cdot\cdot}$-Streifen in sehr erheblicher Länge, das sind die Merkmale einer echten Bitterquelle; dazu verleiht das Auftreten eines gleichfalls langen roten $Na^{\cdot}$-Streifens Hinneigung zum salinischen Charakter. Das Schaubild des Langenschwalbacher Stahlbrunnens ergibt ein ähnliches Aussehen wie das des Wildunger Wassers. Auch hier liegt ein

[1] In Figur 67 haben wir uns mit der Eintragung der Werte für Ferro-Ion begnügt.

erdiger Säuerling vor, der aber durch den hohen Gehalt an Ferro-Ion, den das Schaubild gleichfalls zum Ausdruck bringt, noch näher als erdiger Eisensäuerling bestimmt ist.

So ermöglichen die Schaubilder leicht die Erkennung der Klasse, der ein Mineralwasser zuzurechnen ist. Wichtiger als das ist aber, daß sie gewissermaßen auf einen Blick, und viel schneller als es die Betrachtung der langen Zahlenreihen der Analysentafeln erlaubt, die Kenntnis der feineren Unterschiede zwischen ver-

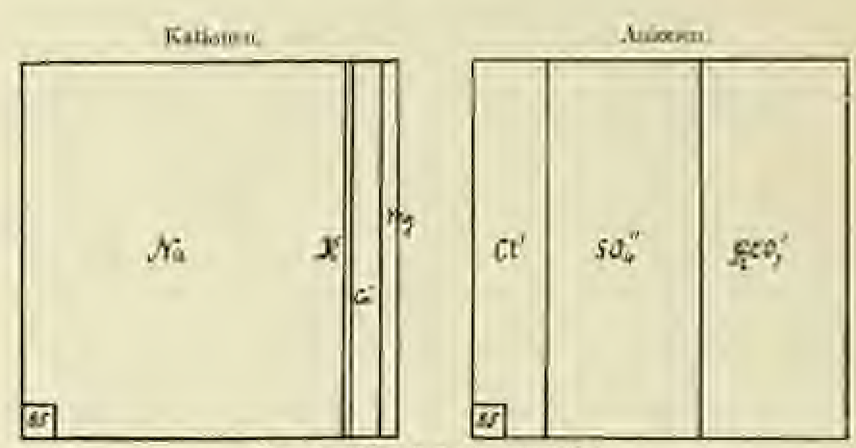


Fig. 68. Karlsbad, Sprudel.

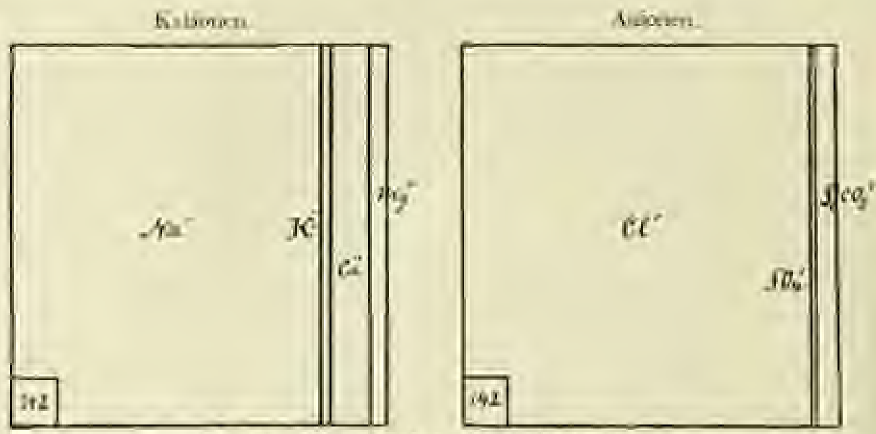


Fig. 69. Wiesbaden, Kochbrunnen.

schiedenen Angehörigen einer und derselben Klasse vermitteln, wie wir das bei der Besprechung der vier Beispiele alkalischer Quellen (Neuenahr, Ems, Karlsbad, Rhens) auch schon angedeutet haben.

Zu der beschriebenen Schaubild-Darstellung tritt gegenwärtig eine zweite, die — im Gegensatz zu ihr — nicht so sehr ein Gesamtbild der chemischen Zusammensetzung geben, als vielmehr, in erster Linie ganz bestimmte, für die pharmakologische Wirkung besonders beachtenswerte Einzel-Merkmale zur Darstellung bringen

soll. Sie rührt von W. Wiechowski[1]) her. Ihm kommt es im wesentlichen auf die Kenntnis des Verhältnisses an, in dem die Kationen Na˙, K˙, Ca˙˙ und Mg˙˙ zueinander stehen und, um unmittelbare Vergleiche anstellen zu können, berechnet er — was übrigens auch K. von Than tat —, welchen Prozentsatz von der Milli-Val-Summe aller Kationen die in Milli-Val ausgedrückte Menge jedes einzelnen dieser Ionen ausmacht. Diese Werte sind z. B. für den Wiesbadener Kochbrunnen:

	Milli-Val in 1 kg	Milli-Val-Prozente
Natrium-Ion	116,8	82,3
Kalium-Ion	2,497	1,7
Calcium-Ion	17,27	12,2
Magnesium-Ion	4,162	2,9
Milli-Val-Summe	141,9	

Die Schaubild-Darstellung (vgl. Figur 68 und 69) geschieht derart, daß die Milli-Val-Summe der Kationen bei allen Mineralquellen durch ein Quadrat von ein und derselben Größe, z. B. 25 qcm, wiedergegeben wird, und daß dieses Quadrat dann weiter durch eingezeichnete senkrechte Trennungslinien in 4 Rechtecke zerlegt wird, deren Flächeninhalt im Verhältnis der Milli-Val-Prozente der genannten vier Kationenarten steht. Zur Ergänzung wird ferner die Milli-Val-Summe der Anionen durch ein ebenso großes Quadrat dargestellt, das — entsprechend den Milli-Val-Prozenten des Cl'-, SO_4''- und HCO_3'-Ions — in drei Rechtecke zerlegt ist.

Bei derartig entworfenen Schaubildern kommen nur die Verschiedenheiten bzw. Übereinstimmungen in den relativen Ionen-Verhältnissen, diese aber recht gut, zum Ausdruck, z. B. ersieht man in der Tat aus Figur 68 und 69 die nahe Übereinstimmung des Kationen-Verhältnisses beim Wiesbadener Kochbrunnen und beim Karlsbader Sprudel besser als aus den Darstellungen nach Hintz und Grünhut in Figur 67. Gerade auf derartige Vergleichungen und vor allem auf die Vergleichung mit entsprechenden Schaubildern über die mineralische Zusammensetzung des Blutserums und der Zellen kommt es Wiechowski an. Damit ist aber das, was aus seinen Schaubildern abgelesen werden kann, im wesentlichen erschöpft. Um neben den relativen Konzentrationen auch die absolute Menge gelöster Elektrolyte anzudeuten, umrahmt er nur noch in der linken unteren Ecke des großen Quadrates ein kleines Quadrat, dessen Flächeninhalt der Milli-Val-Summe der Kationen bzw. Anionen proportional ist. Hierbei ist als Einheit des Maßstabes 1/10 000 des Inhaltes des großen Quadrates gewählt; eine solche Einheit entspricht 1 Milli-Val in 1 kg. Was das große Quadrat in relativem Maße darstellt, kommt in absolutem Maße zur Anschauung, wenn man sich jenes große Quadrat mitsamt seinen Rechteckteilungen auf die Abmessungen des kleinen Eckquadrates herabgesetzt denkt.

Abänderungsvorschläge zu dieser Art der Abbildung rühren von Fr. Jacobs[2]) her, der sich im übrigen ausschließlich mit der Darstellung des Kationenverhältnisses begnügt. Die Übersicht wird nach ihm erleichtert, wenn der Blick nicht vier, sondern nur drei Flächen zu umfassen braucht; ferner ist es anschaulicher, wenn die Hauptfigur und nicht ein Anhängsel derselben die absolute Konzentration zum Ausdruck bringt. Die erste Forderung ist erfüllt, wenn die einzelnen Milli-Val-Mengen nicht in Gestalt von Rechtecken, sondern von aneinander anliegenden Kreisteil-

[1]) Zeitschrift für Balneologie 1912/13, 5, 433.
[2]) Veröffentlichungen der Zentralstelle für Balneologie 1914, 2, 160.

toren dargestellt werden, deren Zentriwinkel der Konzentration proportional sind, und wenn hierbei jedesmal für die Menge des Natrium-Ions ein Zentriwinkel von 90° zugrunde gelegt wird. Dann ist es nämlich nicht erforderlich, den ihm entsprechenden Sektor in das Schaubild aufzunehmen, weil er in jeder Darstellung mit diesem gleichen Zentriwinkel wiederkehren würde. Die drei anderen Sektoren sind von links nach rechts in der Reihenfolge $K^{·}$, $Mg^{··}$, $Ca^{··}$ geordnet. Der Radius der Sektoren dient als Maß der absoluten Konzentration; seine Länge wird der Milli-Val-Kationensumme gleich gesetzt, und zwar im Maßstab 0,5 mm = 1 Milli-Val in 1 kg.

Die Kationen-Zusammensetzung mancher Quellen — insbesondere der erdigen — läßt sich nicht ohne weiteres nach diesen Grundsätzen abbilden; bei relativ sehr geringem Gehalt an Natrium-Ion würde nämlich die Summe der den drei anderen Kationen entsprechenden Zentriwinkel 360° weit überschreiten (sie ist z. B. bei der Georg-Viktor-Quelle zu Wildungen 863,6°). In solchen Fällen wird der Winkelmaßstab auf $^1/_{10}$ herabgesetzt, d. h. die Natrium-Ion-Konzentration = 9° (statt 90°) gesetzt.

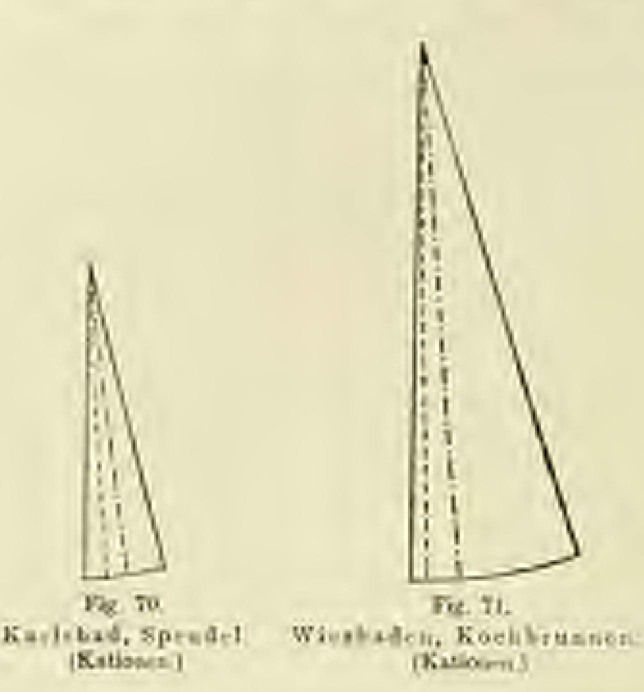


Fig. 70. Karlsbad, Sprudel (Kationen.)

Fig. 71. Wiesbaden, Kochbrunnen (Kationen.)

Ein entsprechend angeordnetes Schaubild auch des Anionen-Verhältnisses begegnet insofern praktischen Schwierigkeiten, als bei ihm eine Überschreitung des Winkels von 360° noch viel häufiger auftreten würde, wenn man — wie es geboten wäre — die Chlor-Ion-Konzentration immer = 90° setzt.

Zum Vergleich mit Wiechowskis Darstellungsart bilden wir in Figur 70 und 71 das Kationen-Verhältnis des Karlsbader Sprudels und des Wiesbadener Kochbrunnens auch in der Weise von Jacobs ab.

Mit dem Auftreten dieser neueren Schaubild-Darstellungen, insbesondere mit der durch sie geforderten Mitteilung der Milli-Val-Prozente bzw. der Ionen-Verhältnisse, sind die Ansprüche an den Inhalt eines Analysenberichtes wesentlich gewachsen.

Will man alles wissenswerte in Zahlen ausdrücken, so müßte man dem Analysen-Schema auf S. 193 noch einen *vierten senkrechten* Stab mit den Milli-Val-Prozenten hinzufügen, und zur Ergänzung wären überdies noch *zwei* Schaubilder erwünscht, eines nach *Hintz* und *Grünhut*, und eines nach *Wiechowski* oder *Jacobs*. Denn, wie schon gesagt, diese neueren Schaubilder sollen *nicht an die Stelle* der älteren, von uns herrührenden treten; sie sind lediglich bestimmt, sie in einer gewissen Richtung zu *ergänzen*, bleiben aber außerhalb dieser Richtung viel weniger vollständig.

Für wissenschaftliche Einzelbeschreibungen, auch für die ausführlichen Berichte über chemische Quellenuntersuchungen, ist das derart ausgestaltete und angewachsene Schema zweifellos in seinem ganzen Umfange beizubehalten. Dagegen muß man für kürzere balneologische Darstellungen nach einer *abgekürzten* Form suchen, die dennoch alles wesentliche wiedergibt, und deren Einführung dann auch für die Werbeschriften der Badeverwaltungen anzustreben ist. Wir schlagen hier eine solche vor; die ausführliche Begründung geben wir demnächst in der Zeitschrift für Balneologie.

Der *abgekürzte Analysenbericht* enthält nur zwei senkrechte Stäbe: einen mit der Angabe der Grammwerte in 1 kg, den anderen mit der Angabe der Milli-Val-Prozente. Fügt man noch die wirkliche Milli-Val-Summe der Elektrolyte hinzu, so kann man aus dieser und den Milli-Val-Prozenten jederzeit die Milli-Val-Konzentration der *einzelnen* Ionen, und hieraus — durch Division mit den Wertigkeitsziffern — auch die Milligramm-Ion-Konzentration zurückberechnen und somit bei Bedarf den vollen Inhalt des dritten und zweiten Stabes der Analysentafel auf S. 193 wiederherstellen. Weiter ist anzugeben die mg-Ion- bzw. Millimol-Summe sowohl der gesamten festen Stoffe, als auch der festen Stoffe und der gelösten Gase (zusammengenommen).

Über die Beziehungen der Ionen, die für die Klassifikation maßgebend sind — d. h. über das Vorwalten und Zurücktreten der einzelnen —, unterrichten die Milli-Val-Prozente sehr gut; über die anderen, sonst in *Wiechowskis* und *Jacobs* Schaubildern wiedergegebenen Dinge schafft die *zahlenmäßige* Angabe der betreffenden Milli-Val-Verhältnisse Klarheit. Man teilt dementsprechend das Verhältnis der Kationen $Na^{\cdot} : K^{\cdot} : Ca^{\cdot\cdot} : Mg^{\cdot\cdot}$ und das Verhältnis der Anionen $Cl' : SO_4'' : HCO_3'$ mit, und setzt im ersten ein für allemal $Na^{\cdot}$, im zweiten $Cl' = 100$. Aus Gründen, die wir in der ausführlichen Abhandlung näher beleuchten, empfehlen wir noch die Angabe eines zweiten Anionenverhältnisses: $[Cl' + HCO_3'] : SO_4''$, wobei gleichfalls das erste Glied $[Cl' + HCO_3']$ ein für allemal $= 100$ gesetzt wird. Auf diese Weise ist alles wissenswerte *unmittelbar ziffermäßig* zum Ausdruck gebracht, und man kann — sofern Raum- oder sonstige Ersparnisgründe das fordern — auf die Erleichterung der Übersicht durch Schaubilder verzichten.

Endlich ist die Analysentafel durch Mitteilung des spezifischen Gewichtes, der Quellentemperatur, der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, des Initialgefrierpunktes und der osmotischen Konzentration zu ergänzen. Dagegen ist die Aufnahme der Ergebnisse einer Berechnung auf Salze in wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu unterlassen.

Wir geben auch für diese abgekürzte Darstellungsform ein Beispiel und wählen wiederum die Analyse des *Wiesbadener Kochbrunnens*, die wir auf S. 193 bereits in der ausführlichen Gestalt des Deutschen Bäderbuches und sodann in Schaubildern mitgeteilt haben.

Analyse des Wiesbadener Kochbrunnens.

Analytiker: E. Hintz und L. Grünhut (1904).

Spezifisches Gewicht: 1,00554 bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°.

Temperatur: 65,7°.

	g in 1 kg	Milli-Val-Prozente
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,09857	1,7
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	2,691	82,3
Lithium-Ion ($Li^{\cdot}$)	0,003758	0,38
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$)	0,00620	0,25
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,3462	12,2
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0,01248	0,20
Baryum-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0,000669	0,007
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,04964	2,9
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,00332	0,084
Mangano-Ion ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0,000582	0,015
		100,0
Nitrat-Ion (NO_3')	0,0018	0,021
Chlor-Ion (Cl')	4,656	92,5
Brom-Ion (Br')	0,00338	0,030
Jod-Ion (J')	0,000013	0,0001
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,0624	0,92
Hydrophosphat-Ion (HPO_4'')	0,000026	0,0004
Hydroarsenat-Ion ($HAsO_4''$)	0,00017	0,0017
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	0,562	6,5
	8,497	100,0
meta-Borsäure (HBO_2)	0,00420	
meta-Kieselsäure (H_2SiO_3)	0,06268	
meta-Titansäure (H_2TiO_3)	0,000008	
Summe der gelösten festen Stoffe	8,566	
freies Kohlendioxyd (CO_2)	0,369	entspr. 194 ccm } bei 65,7° und 760 mm
freier Stickstoff (N_2)	0,00582	" 5,8 "
freier Sauerstoff (O_2)	0,00140	" 1,2 "
Gelöste feste Stoffe und Gase	8,963	

Daneben Spuren von Cäsium- und Rubidium-Ion, Methan und Schwefelwasserstoff.

Konzentration der Elektrolyte	141,5 Milli-Val in 1 kg
Konzentration der festen Stoffe	273,5 mg-Ion + Milli-Mol in 1 kg
Konzentration der festen Stoffe und Gase	280,7 mg-Ion + Milli-Mol in 1 kg
Kationen-Verhältnis $Na^{\cdot} : Ca^{\cdot\cdot} : Mg^{\cdot\cdot}$	100 : 2,1 : 14,8 : 3,5
Anionen-Verhältnis I $Cl' : SO_4'' : HCO_3'$	100 : 7,0 : 4,0
Anionen-Verhältnis II $[Cl' + HCO_3'] : SO_4''$	100 : 0,9
Spezifische elektrische Leitfähigkeit (cm Ohm)	$\varkappa_{18} = 0,02724$
Initial-Gefrierpunkt	$-0,491°$
Osmotische Konzentration	263,4 mg-Ion + Milli-Mol in 1 kg.

5. Die Bestandteile der Mineralquellen.

a) Löslichkeit.

Die chemische Zusammensetzung der Mineralquellen wird durch die von Fall zu Fall wechselnden geologischen Beziehungen und durch die physikalisch-chemischen Gesetze der Löslichkeit beherrscht. Erstere begrenzen die Art der Stoffe, die das Wasser auf seinem Kreislauf aufnimmt, letztere die Menge derselben. Denn

mögen die durchflossenen Schichten auch noch so reiche Gelegenheit zur Auflösung von Steinsalz, Gips, Kalkstein, Dolomit, Verwitterungsprodukten von Silikaten usw. bieten, das Wasser kann sich mit ihnen nicht weiter beladen als bis zur Grenze ihrer Löslichkeit bzw. ihrer Aufnahmefähigkeit neben den sonst in ihm enthaltenen Stoffen. Die geologischen Bedingungen sind an anderer Stelle dieses Buches gewürdigt; hier beschränken wir uns auf die Erörterung der physikalischen und chemischen Gesichtspunkte.

Es ist bekannt, daß eine gegebene Menge reinen Wassers von jedem Stoff nicht mehr als einen bestimmten Betrag aufzulösen vermag und daß man die hierbei herrschenden quantitativen Beziehungen zahlenmäßig durch die sogenannte „Löslichkeit" ausdrückt. Dabei legt man im einzelnen sehr verschiedene Einheiten zugrunde und bezieht die Löslichkeit bald auf die Gewichtseinheit und bald auf die Raumeinheit der Lösung wie auch des Lösungsmittels oder auch auf die Gewichtseinheit des gelösten Stoffes. Man kann demnach beispielsweise die Löslichkeit des Natriumchlorids (NaCl) in Wasser bei 18° in folgender achtfach verschiedener Weise ausdrücken:

1 kg gesättigte Lösung enthält	4525 Millimol
1 „ „ „ „	264,5 g
1 Liter „ „ „	5452 Millimol
1 „ „ „ „	318,7 g
1 „ bzw. 1 kg Wasser löst . . .	6153 Millimol
1 „ „ 1 „ „ „ . .	359,7 g
1 Millimol bedarf zur Lösung . .	0,163 g bzw. reines Wasser
1 g „ „ „ . .	2,78 „

Der gegenwärtigen Art der Analysendarstellung in der Balneologie paßt sich die erste und, nächst ihr, die dritte dieser Ausdrucksformen am besten an; wir werden uns deshalb vorwiegend ihrer bedienen und wählen sie auch gleich für die folgende Tafel der Löslichkeit einiger wichtiger Stoffe verschiedensten Löslichkeitsgrades.

Tafel der Löslichkeit einiger Salze in Wasser bei 18°.

	1 kg der bei 18° gesättigten wäßrigen Lösung enthält Millimol
Kaliumchlorid (KCl) . . .	3376
Natriumchlorid (NaCl) . . .	4525
Calciumchlorid ($CaCl_2$) . . .	3645
Magnesiumchlorid ($MgCl_2$)	3722
Natriumsulfat (Na_2SO_4)[1] . . .	988,8
Calciumsulfat ($CaSO_4$)	14,81
Strontiumsulfat ($SrSO_4$)	0,621
Baryumsulfat ($BaSO_4$)	0,00985
Magnesiumsulfat ($MgSO_4$) . . .	2164

Löslichkeitstafeln, die — wie die vorstehende — für eine bestimmte Temperatur aufgestellt sind, geben noch kein ausreichendes Bild, weil die Löslichkeit der

[1] Die Angabe bezieht sich auf den bei Auflösung des Dekahydrats ($Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$) sich herausbildenden Zustand.

Stoffe sich je nach dem Wärmegrade ändert. Im allgemeinen steigt sie mit wachsender Temperatur stetig an, aber freilich um sehr verschiedene Beträge; beispielsweise ist die Gewicht-Konzentration einer bei 100° gesättigten Natriumchloridlösung nur um 7,2%, diejenige einer bei 100° gesättigten Kaliumchloridlösung hingegen um 43,6% und diejenige einer bei 100° gesättigten Kaliumnitratlösung sogar um 216% größer als die einer bei 18° gesättigten. Zuweilen aber nimmt die Löslichkeit nur bis zu einer gewissen Temperatur zu und jenseits derselben wieder ab. Ein solcher Knickpunkt in der Löslichkeitskurve findet sich zum Beispiel beim Calciumsulfat bei 38°, beim Natriumsulfat bei 34°.

Auch eine in solchem Sinne erweiterte, über ein großes Temperaturgebiet ausgedehnte Löslichkeitstafel genügt noch nicht, um über die uns hier beschäftigende Frage nach den oberen Grenzen, die dem Vorkommen der einzelnen Stoffe in den Mineralquellen gesetzt sind, ausreichend zu unterrichten. Sie gibt nur Auskunft über den Zustand, der sich herausbildet, wenn ein einziges Salz gelöst wird, und kann demnach nur auf solche Mineralwässer angewendet werden, die praktisch nahezu als reine Lösungen eines Salzes angesehen werden dürfen, z. B. auf die reinen Solquellen. Von ihnen kann man auf Grund der Löslichkeitstafel des Natriumchlorids aussagen, daß sie z. B. bei 18° nicht mehr als je 4625, bei 25° C nicht mehr als je 4540 Milligramm-Ion Natrium-Ion bzw. Chlor-Ion in 1 kg enthalten können.

Die überwiegende Mehrzahl der Mineralquellen stellt demgegenüber zusammengesetzte Lösungen dar, d. h. in ihnen kommen die Kationen und Anionen mehrerer Salze nebeneinander vor, und für die theoretische Erörterung der bei ihnen möglichen Höchstkonzentrationen sind deshalb die Tatsachen heranzuziehen, die über die Löslichkeitsbeeinflussung eines Stoffes durch einen zweiten oder dritten bekannt geworden sind. Welcher Art und Größe diese Beeinflussung ist, das mag zunächst die Tafel auf S. 205 an dem Beispiel des Calciumsulfats erfahrungsmäßig erhärten.

Man ersieht aus diesen Angaben, daß die Löslichkeit eines Stoffes durch die Gegenwart eines anderen auf das Mehrfache gesteigert werden kann und daß sie dann im allgemeinen mit zunehmender Konzentration des zweiten Stoffes zunimmt, manchmal (vgl. Natriumnitrat und Natriumchlorid) aber nach anfänglicher Zunahme später wieder sinkt. Andrerseits gibt es Fälle (vgl. Magnesiumsulfat und Calciumnitrat), in denen die Löslichkeit durchweg erheblich vermindert ist. In diese Mannigfaltigkeit der Tatsachen bringen einige theoretische Erwägungen Licht, deren Ergebnissen wir uns — unter Übergehen ihrer mathematischen Begründung[1]) — nunmehr zuwenden.

Jede Lösung, die die Ionen eines Elektrolyten $A_{n_1}B_{n_2}$ enthält, ist mit Beziehung auf diesen gesättigt, sobald

$$[A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} = k$$

ist. Hierin bedeutet n_1 die Zahl der Kationen A, n_2 die Zahl der Anionen B, aus denen je eine Molekel des Elektrolyten besteht. Es ist also für NaCl oder $CaSO_4$ $n_1 = n_2 = 1$, für $CaCl_2$ $n_1 = 1$ und $n_2 = 2$, für $Al_2(SO_4)_3$ $n_1 = 2$ und $n_2 = 3$. Ferner bedeutet [A] die Konzentration der freien Kationen A und [B] diejenige der freien Anionen B, bezogen auf Milligramm-Ion in 1 l, und k ist eine für den Stoff und das Lösungsmittel spezifische Konstante. In Worten ausgedrückt heißt das:

[1]) Wir glauben nicht, daß sie in diesem, vorwiegend für Ärzte bestimmten Buche erforderlich ist. Wer ihrer bedarf, findet sie in den im Schriftenverzeichnis am Schluß dieses Kapitels erwähnten Lehrbüchern der physikalischen Chemie.

Tafel der Löslichkeit des Calziumsulfats in Wasser von 25° neben anderen Stoffen.

Die Lösung enthält außer Calziumsulfat		Die bei 25° mit Calziumsulfat gesättigte Lösung enthält: Calziumsulfat ($CaSO_4$) Millimol in 1 l
Gelöster Stoff	Konzentration des gelösten Stoffes Millimol in 1 l	
Reines Wasser		15,3
Chlorwasserstoff (HCl)	829 1263	60,6 112
Kaliumnitrat (KNO_3)	247 987 1974	20,9 30,4 63,8
Natriumnitrat ($NaNO_3$)	294 1178 3529 7058	31,2 52,2 68,2 57,9
Natriumchlorid ($NaCl$)	100 1000 2000 3000 5000	25,3 45,8 54,9 59,0 58,9
Ammoniumchlorid (NH_4Cl)	4997	80,2
Magnesiumnitrat [$Mg(NO_3)_2$]	169 674 2022	45,4 72,9 103
Magnesiumsulfat ($MgSO_4$)	38,4 583 1263 2475	7,8 7,8 8,4 9,3
Calziumnitrat [$Ca(NO_3)_2$]	152 609 1828 2047	9,1 8,3 5,6 7,0

das Produkt der n_1-ten bzw. n_2-ten Potenzen der Ionenkonzentrationen — das sogenannte „Löslichkeitsprodukt" — ist konstant. Diese Konstanz ist allerdings nur bei schwer löslichen Stoffen, und auch bei diesen — wie weiter unten noch gezeigt wird — nur unter bestimmten Einschränkungen eine strenge. Bei leichter löslichen Stoffen zeigt sich häufig eine gewisse Veränderlichkeit.

Der Wert der Konstanten k läßt sich leicht aus der molaren Konzentration der reinen gesättigten Lösung des Stoffes $A_{n_1} B_{n_2}$ ableiten. Ist diese Konzentration, bezogen auf Millimol/Liter, = C und ist der Dissoziationsgrad dieser Lösung = α, so ist

$$k = (n_1 \alpha C)^{n_1} \cdot (n_2 \alpha C)^{n_2}$$

Für den Fall $n_1 = n_2 = 1$, d. h. für Elektrolyte vom Typus NaCl bzw. $CaSO_4$, vereinfacht sich die Gesetzmäßigkeit zu

$$[A] \cdot [B] = k$$

und der Wert des Löslichkeitsproduktes wird

$$k = (\alpha C)^2.$$

Wir geben zunächst einige Zahlen beispiels.

Löslichkeitsprodukt einiger Stoffe bei 18°.

	Molare Konzentration C der gesättigten wäßrigen Lösung Millimol/Liter	Dissoziationsgrad α der gesättigten wäßrigen Lösung	Löslichkeitsprodukt $k = (\alpha C)^2$ Milligramm-Ion/Liter
Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) . .	10600	0,25	$7{,}5 \cdot 10^6$
Ammoniumchlorid (NH_4Cl) . .	5350	0,61	$1{,}1 \cdot 10^7$
Kaliumchlorid (KCl) . . .	3962	0,64	$6{,}5 \cdot 10^6$
Kaliumnitrat (KNO_3) . .	2608	0,52	$1{,}8 \cdot 10^6$
Calciumsulfat ($CaSO_4$) . .	14,8	0,53	62
Strontiumsulfat ($SrSO_4$) . . .	0,62	0,85	0,28
Silberchlorid (AgCl) . . .	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$	0,998	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Baryumsulfat ($BaSO_4$) . . .	$0{,}99 \cdot 10^{-2}$	0,99	$0{,}98 \cdot 10^{-4}$

Je schwerer löslich ein Stoff ist, um so kleiner ist im allgemeinen sein Löslichkeitsprodukt. Beispielsweise ist, wie vorstehende Tafel lehrt, dasjenige des Calciumsulfats etwa 177000, dasjenige des Strontiumsulfats etwa 44 Millionen, dasjenige des Silberchlorids und des Baryumsulfats etwa 110 Milliarden mal so klein wie das des Ammoniumchlorids.

Es wäre ein Irrtum, wollte man glauben, all das sei nichts anderes als nur eine abgeänderte mathematische Ausdrucksweise für die Löslichkeit. Das Gesetz von der Konstanz des Löslichkeitsproduktes hat weit größere Bedeutung, denn es birgt den Schlüssel für die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung mehrerer in derselben Lösung nebeneinander auftretender Stoffe.

Wir führen die folgenden Betrachtungen der Einfachheit halber zunächst für den Fall durch, daß $n_1 = n_2 = 1$ ist, und schildern zu Beginn die Verhältnisse, die sich ergeben, wenn zwei Elektrolyte, die kein Ion gemeinsam haben, nebeneinander in Lösung gebracht werden sollen. Man habe also eine gesättigte Lösung des Stoffes A B, für die das Löslichkeitsprodukt $[A] \cdot [B]$ erreicht ist. Was geschieht mit ihr, wenn darin noch ein zweiter Stoff C D aufgelöst wird? Man sollte glauben, daß das bis zu dem Grade gelingen müsse, daß auch sein eigenes Löslichkeitsprodukt $[C] \cdot [D]$ erreicht wird, daß also die Lösung eines solchen zweiten Stoffes sich vollkommen unabhängig von der Gegenwart des ersten vollzieht. Ein näheres Zusehen lehrt aber, daß eine solche Anschauung nicht allgemein richtig sein kann.

Die schließlich entstehende Lösung enthält neben einander die Kationen A und C und die Anionen B und D. Für ihren Zustand sind sämtliche möglichen Löslichkeitsprodukte, also außer den beiden bisher ins Auge gefaßten $[A] \cdot [B]$ und $[C] \cdot [D]$ auch die Löslichkeitsprodukte $[A] \cdot [D]$ und $[C] \cdot [B]$ maßgebend. Folglich könnte die Auflösung von C D in der gesättigten Lösung von A B im eben angenommenen Umfange — d. h. bis zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes $[C] \cdot [D]$ — nur dann wirklich zustande kommen, wenn hierbei nicht zuvor eines der beiden zuletzt ge-

mimten Löslichkeitsprodukte überschritten wird. Tritt aber eine solche Überschreitung, z. B. für [C] . [B], ein, so müssen von diesem Augenblicke an die in Gestalt von weiteren C D zugesetzten C-Ionen, zusammen mit B-Ionen des ursprünglich gelösten Stoffes A B, unlöslich als C B ausfallen. Die experimentelle Erfahrung bestätigt diese theoretischen Überlegungen. Bei dem Versuche z. B., eine gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat mit Kaliumchlorid zu sättigen, wird man von einem bestimmten Augenblicke an zunächst Abscheidung von Kaliumnitrat, und — bei fortgesetztem Zusatz — auch von Ammoniumchlorid beobachten.

Ist eines der in Betracht kommenden Löslichkeitsprodukte praktisch nahezu gleich Null, wie z. B. das des Silberchlorids (vgl. die Tafel auf S. 200), so muß schon von Anbeginn eine Ausfällung der betreffenden Ionengattungen eintreten, die bei fortgesetztem Zusatz schließlich praktisch vollständig wird. Auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Natriumchloridlösung fällt demnach solange Silberchlorid aus, bis praktisch kein Chlor-Ion mehr in der Lösung übrig ist, und erst von da an können in sie Silber-Ionen in praktisch merklicher Konzentration übergehen.

Den bisher besprochenen Fällen reiht sich eine zweite Gruppe an, diejenigen umschließend, bei denen es sich um Lösungen zweier solcher Elektrolyte handelt, die ein gemeinschaftliches Ion aufweisen, bei denen also in der gesättigten Lösung eines Stoffes A B etwa ein zweiter Stoff A D aufgelöst werden soll.[1] In der mit A B gesättigten Lösung ist das Löslichkeitsprodukt [A] . [B] erreicht, fügt man ihr in Gestalt von A D noch weitere A-Ionen hinzu, so wird der eine Faktor [A] jenes Produktes einseitig vergrößert. Anderseits muß das Produkt selbst seinen konstanten Wert beibehalten, und das ist bei dem Anwachsen des Faktors [A] nur möglich, wenn gleichzeitig der Faktor [B] eine proportionale Verminderung erfährt. D. h. es müssen B-Ionen aus der Lösung verschwinden, und sie fallen wirklich in Gestalt eines entsprechenden Anteils des ursprünglich gelösten Stoffes A B unlöslich aus: Die Löslichkeit von A B wird durch Zugabe eines Stoffes mit einem gleichnamigen Ion herabgesetzt. Beispiele hierfür bietet bereits die Tafel auf S. 205, die uns erkennen läßt, daß Calciumsulfat sowohl neben Magnesiumsulfat (gemeinschaftliches Anion!) als auch neben Calciumnitrat (gemeinschaftliches Kation!) schwerer löslich ist als in reinem Wasser.

Sämtliche vorgetragenen Tatsachen lassen sich in folgenden Satz zusammenfassen: Eine Lösung kann die Ionen mehrerer Elektrolyte nur in solchen Konzentrationen nebeneinander enthalten, bei denen für keine einzige mögliche Kombination eines Kations mit einem Anion das zugehörige Löslichkeitsprodukt überschritten ist. In mathematischer Einkleidung heißt das: Wenn ein beliebiges Kation A in der Konzentration [A] zugegen ist, so kann die Konzentration jedes beliebigen Anions B den Wert $\sqrt[n]{\frac{k}{[A]^m}}$ nicht übersteigen. Und umgekehrt: ist die Konzentration eines Anions B gleich [B] gegeben, so ist der mögliche Höchstwert für ein Anion A gleich $\sqrt[m]{\frac{k}{[B]^n}}$. Hierin bedeutet k das Löslichkeitsprodukt des reinen Stoffes $A_m B_n$.

Diese Gesetzmäßigkeiten beziehen sich auf die wahre Ionenkonzentration, d. h. auf den wirklichen Gehalt an freien Ionen. Demgegenüber sei daran erinnert, daß die Angaben der Mineralwasseranalysen die Gesamt-Ionenkonzentration be-

[1]) Entsprechende Betrachtungen gelten natürlich auch für einen zweiten Stoff CB.

treffen, d. h. außer den freien auch die in Form ungespaltener Molekeln vorhandenen Ionen umschließen. Bei niedrigen Löslichkeitsprodukten darf man die eben dargelegten quantitativen Beziehungen mit großer Annäherung auf diese Gesamtkonzentration übertragen, wenn man in die Formeln an Stelle des Wertes k ein „scheinbares" Löslichkeitsprodukt k' einsetzt. Dieses findet man aus der molaren Konzentration C der gesättigten Lösung des reinen Stoffes $A_{n_1} B_{n_2}$ nach der Formel

$$k' = (n_1 C)^{n_1} \cdot (n_2 C)^{n_2};$$

es unterscheidet sich also von dem eigentlichen Werte k (vgl. S. 205) durch Fortlassung des Faktors α für den Dissoziationsgrad.

Die vorgeführten Überlegungen erschöpfen die Aufgabe nicht völlig, die wir hier behandeln; sie treffen streng nur auf einen idealen Zustand zu, von dem die Wirklichkeit nicht selten merklich abweicht. So berücksichtigen sie beispielsweise nur die elektrolytische Dissoziation, nicht aber die anderen in der Lösung statthabenden Vorgänge, als da sind die Zusammenlagerung gleichartiger Ionen durch Assoziation und die Vereinigung verschiedenartiger zu komplexen Ionen, und ferner die Hydratbildung. Vor allem war aber immer stillschweigende Voraussetzung, daß das Löslichkeitsprodukt eine unbedingt konstante Größe sei[1], die in der Lösung eines zweiten und dritten Stoffes denselben Wert besäße wie in reinem Wasser. Gerade das scheint aber, wie die experimentelle Erfahrung lehrt, nicht immer zuzutreffen. Dafür gibt unsere Tafel auf S. 205 Beispiele, indem sie zeigt, daß die Löslichkeit des Calziumsulfates bei Gegenwart von andersionigen Elektrolyten nicht unerheblich zunimmt, daß also mit dem Auftreten weiterer Elektrolyte Veränderungen des Lösungsmittels einhergehen, die eine Erhöhung des Löslichkeitsproduktes bedingen können. Zu beachten ist allerdings, daß die Konzentration der fremden Stoffe durchweg eine sehr vielfach höhere ist, als diejenige des Calziumsulfates, und ferner, daß zwar der absolute Wert des Löslichkeitsproduktes sich ändert, seine Größenordnung aber erhalten bleibt, d. h. daß ein niedriges nicht etwa ohne weiteres zu einem hohen wird.

Auch die an das Löslichkeitsprodukt anknüpfenden Gesetzmäßigkeiten sind also, wie so viele andere, nur Grenzgesetze. Immerhin treffen die abgeleiteten quantitativen Beziehungen für schwerer lösliche Stoffe (d. h. für niedrige Löslichkeitsprodukte) mit ausreichender Annäherung zu, falls die fremden Ionen in nicht zu stark überragender Konzentration zugegen sind. Bei den Mineralquellen sind es namentlich die Beziehungen der Erdalkali-Ionen zu Hydrokarbonat-Ion und zu Sulfat-Ion, für die uns die zuvor gegebenen theoretischen Entwicklungen praktisch richtige und beachtenswerte Anhaltspunkte zu geben vermögen. Wir kommen auf den nächstfolgenden Blättern im einzelnen darauf zurück.

Von diesen allgemeinen theoretischen Auseinandersetzungen wenden wir uns nunmehr einer beschreibenden Aufzählung der Bestandteile der Mineralquellen zu. Wenn wir dabei auf den folgenden Seiten mehrfach Übersichten über die wechselnden Mengen geben, in denen dieser und jener Stoff sich in Mineralwässern vorfindet, so verfolgen wir auch damit rein beschreibende Zwecke. In solchen Zusammenstellungen erblicke man also keinesfalls den Ausdruck irgend welcher Rangordnung

[1]) Wir fügen den oben gegebenen Ausführungen noch hinzu, daß die Löslichkeit eines Stoffes, mithin auch sein Löslichkeitsprodukt, von der Korngröße des Bodenkörpers abhängt und sich mit ihr in, wenn auch geringem Maße, ändert.

der betreffenden Quellen; vielmehr erinnere man sich ihnen gegenüber unserer bereits auf S. 184 ausgesprochenen und dort näher begründeten Warnung vor einer maßgebenden Vergleichung der Quellen auf Grund ihres Gehaltes an irgend welchen Einzelbestandteilen.

b) Kationen.

Unter den Kationen sind in den Mineralquellen Natrium-, Calcium- und Magnesium-Ion die meist verbreiteten. Sie fehlen wohl niemals gänzlich, bilden vielmehr in der Regel die der Menge nach vorwaltenden Kationen. Neben ihnen kommen noch eine ganze Reihe anderer fast überall vor. Zu ihnen zählt vor allem K˙, aber auch Li˙, Fe˙˙, Mn˙˙, und wenn man sie in manchen Analysenberichten nicht aufgezeichnet findet, so liegt das häufig mehr an der Unvollständigkeit der Untersuchung als an einem wirklichen Nichtvorhandensein.

Kalium-Ion ist, bei all der Häufigkeit seines Auftretens, seiner Menge nach gemessen, meist nur ein geringfügiger Bestandteil der Mineralquellen. Oft finden sich nur einige Milligramm in 1 kg, und bis auf wenige Ausnahmen kann 0,1 g in 1 kg als ein Höchstwert gelten, der fast nur bei Kochsalzquellen überschritten wird. Aber auch die höchst konzentrierten unter diesen, die gesättigten Solquellen, bei denen für Natriumchlorid das Löslichkeitsprodukt erreicht ist, sind noch verhältnismäßig arm daran. Neben etwa 100 g Natrium-Ion und etwa 160 g Chlor-Ion in 1 kg enthalten sie meistens nur 0,5 bis 1 g Kalium-Ion in 1 kg; die höchsten bisher beobachteten Gehalte finden sich in den Solen von Aussee (4,99 g) und von Hallein (2,54 g). Von gleicher Größenordnung ist der Kalium-Ion-Gehalt der erdmuriatischen Quelle von Conneautville in Pennsylvanien[1]; bei insgesamt 310 g gelösten festen Stoffen enthält sie 4,78 g Kalium-Ion in 1 kg. Aber auch einige schwächere Kochsalzquellen (z. B. von Gelnhausen, Orb, Nauheim, Münster a. St., Rothenfelde, Salzhausen, Salzuflen, Soden-Salmünster, Werl) enthalten 0,3 bis 1 g Kalium-Ion in 1 kg, ja die Solquelle zu Bad Kösen enthält sogar 3,25 g in 1 kg bei einem Gesamtgehalt von 52,8 g gelösten festen Stoffen in 1 kg.

Wohl immer ist der Kalium-Ion-Gehalt kleiner, meistens sogar sehr erheblich kleiner als der gleichzeitig vorhandene Gehalt an Natrium-Ion: eine Tatsache, die schon seit langem[2]) den Forschern aufgefallen ist, und die um so bemerkenswerter ist, als in den Gesteinen auf deren Zersetzung und Auslaugung der Mineralstoffgehalt der Quellen zurückzuführen ist, in der Regel gerade umgekehrt der Kaliumgehalt den Natriumgehalt überwiegt.

In einem Erklärungsversuche hierfür glaubte Ch. Cloez[3]) daran anknüpfen zu sollen, daß die Wässer meistens Natrium-Ion und Chlor-Ion im annähernden Verhältnis der Äquivalenz enthalten, und er schließt hieraus, daß die Aufnahme von Natrium-Ion in der Regel durch Auflösung von in der Natur dargebotenem Natriumchlorid und nicht durch Zersetzung und Auflösung von Silikatmineralien erfolgt. Wären wirklich derart die natürlichen alkalihaltigen Silikate praktisch bedeutungslos für die Mineralisation der Quellen, dann brauchte man sich in der Tat nicht mehr über das Zurücktreten des Kalium-Ions hinter dem Natrium-Ion zu wundern, da es dann nicht mehr auf die Gesamtverbreitung der Alkalien, sondern

---

[1]) Chemisches Zentralblatt 1896, 67, II, 1063.

[2]) H. Ludwig, Die natürlichen Wässer in ihren chemischen Beziehungen zu Luft und Gesteinen 1862, S. 46. — B. M. Lersch, Hydrochemie. 2. Aufl. 1864, S. 343.

[3]) Comptes rendus de l'académie des sciences 1882, 94, 41.

nur auf die Verbreitung der Alkalichloride ankäme, unter diesen aber das Natriumchlorid den Vorrang besitzt. Diese Theorie ist nicht übel erdacht; sie ist aber nicht stichhaltig, weil ihre Voraussetzung nicht zutrifft: es ist einfach nicht wahr, daß zwischen Natrium-Ion und Chlor-Ion so allgemein die angegebene Beziehung herrscht, vielmehr übersteigt in allen alkalischen Quellen die Natrium-Ion-Konzentration ganz erheblich die dem Chlor-Ion äquivalente Menge.

Viel wahrscheinlicher erscheint ein Erklärungsversuch von M. Dittrich.[1] Er hat in Laboratoriumsversuchen gezeigt, daß Kaliumsalzlösungen beim Durchfluß durch zersetzte Silikatgesteine ihr Kalium-Ion an diese, insbesondere an deren zeolithische Bestandteile, abgeben und sich statt seiner mit Natrium-Ion beladen. Ein solcher Austausch gelösten Kalium-Ions gegen das Natrium des Gesteins muß sich auch in der Natur bei der Berührung des Grundwassers mit entsprechenden Schichten ereignen und derart die Umkehrung des Mengenverhältnisses zwischen den Alkalien bedingen. Wie man sieht, handelt es sich um einen Vorgang, vollkommen übereinstimmend mit dem, der sich bei dem neuerdings viel besprochenen technischen Wasserreinigungsverfahren mit „künstlichen Zeolithen", sogenanntem Permutit, abspielt.

Eine abermalige Umkehrung, damit also gewissermaßen eine Wiederherstellung des ursprünglichen Verhältnisses zwischen Kalium und Natrium, kann in dem sich aus den Quellen absetzenden Sinter zustande kommen. E. Ebler[2] fand in dem größtenteils aus Kieselsäure, Silikaten und Ferriarseniat bestehenden Sinter der Maxquelle zu Bad Dürkheim Alkalien auf, und zwar waren sie in dem in Salzsäure unlöslichen Anteile des Sinters enthalten. Ihre Menge betrug 2,1% Kalium und 0,1% Natrium (in Prozenten des bei 106° getrockneten Sinters). Im Gegensatz zur Zusammensetzung des Wassers der Maxquelle, bei dem — gemäß den Analysen von G. Rupp und von E. Hintz — das Mol-Verhältnis $Na^{\cdot} : K^{\cdot}$ zwischen 1 : 0,017 und 1 : 0,064 liegt, überwiegt demnach im Sinter das Kalium sehr stark und das Mol-Verhältnis Na : K ist = 1 : 12. Ebler erblickt die Ursache für die erfolgte Verschiebung darin, daß Bestandteile des Sinterabsatzes (in erster Linie offenbar die kolloidale Kieselsäure) für die gelösten Kaliumsalze ein viel stärkeres Adsorptionsvermögen besitzen als für die Natriumsalze und sie deshalb dem Quellwasser in höherem Maße entziehen. Übereinstimmende Tatsachen lassen sich auch anderwärts nachträglich auf Grund älterer Analysen feststellen, z. B. für den Sinter des Kaiserbrunnens zu Bad Homburg nach den Untersuchungen von R. Fresenius.

Natrium-Ion ist ein niemals fehlender Bestandteil der Mineralquellen. Angaben des älteren Schrifttums über das Auftreten natriumfreier Wässer — die Porlaquelle in der schwedischen Landshauptmannschaft Nerike, eine vormals als Heilquelle in Ruf gekommene Moorstichquelle, wurde mit Vorliebe als Beispiel genannt — haben sich nicht bestätigt, und sein ausnahmsloses Vorkommen steht in unmittelbarer Beziehung zu seiner geologischen Allgemeinverbreitung in der festen Gesteinsrinde des Erdballs. Seine Menge schwankt in außerordentlich weiten Grenzen, zwischen wenigen Milligrammen einerseits und mehr als 100 g andererseits in 1 kg. Arm an Natrium-Ion sind meistens die Quellen, die auch arm an festen Bestandteilen anderer Art sind, also die Akratothermen, die einfachen Säuerlinge, einfachen Eisenkarbonatquellen und einfachen Schwefelquellen, die sämtlich nicht mehr als je 1 g gelöster

[1] Mitteilungen der großherzoglich badischen geologischen Landesanstalt 1900/02, 4, 69, 199, 229; 1905, 5, 1; Zeitschrift für anorganische Chemie 1905, 47, 151.

[2] Zeitschrift für anorganische Chemie 1911, 72, 265.

fester Stoffe enthalten. Doch gibt es unter ihnen auch solche, bei denen das Natrium-Ion die Rolle des vorwaltenden Hauptbestandteiles spielt, also doch in verhältnismäßig größerer Menge vorkommt. In den Quellen von Badenweiler, Bad Brückenau, Liebwerda, Alexandersbad, Alexisbad, Dorna-Watra, Flinsberg, Steben beträgt der Gehalt an Natrium-Ion nur 0,004 bis 0,03 g in 1 kg; er steigt in denen von Bad Gastein, Barèges, Luchon, Stachelberg und Teplitz-Warasdin auf 0,06 bis 0,10 g in 1 kg und erreicht andererseits in jenen von Warmbad, Wildbad, Eaux Bonnes Goisern und Schönberg 0,13 bis 0,22 g in 1 kg.

Unter den Quellen mit einem höheren Gesamtgehalt an gelösten festen Stoffen gibt es gleichfalls natriumarme; zu ihnen zählen naturgemäß die erdigen Säuerlinge, für die ja ein Vorwalten von Calcium- und Magnesium-Ion charakteristisch ist und für die sich damit umgekehrt ein Zurücktreten des Natrium-Ions gewissermaßen als negatives Merkmal ergibt. Ferner zeigt sich, daß bei weitem die Mehrzahl der Vitriolquellen, trotz oft hohen Gehaltes an sonstigen gelösten festen Stoffen, sehr arm an Natrium-Ion ist. Hierfür bringt die folgende Tafel eine Reihe von Beispielen.

Gehalt einiger Vitriolquellen an Natrium-Ion.

	Gelöste feste Stoffe	Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)
	Gramm in 1 kg	
Srebrenica, Guber Quelle	0,78	0,0014
Levico, Starkquelle	8,07	0,0021
Bad Lausick, Hermannsquelle	3,45	0,0055
Roncegno, Vitriolquelle	6,01	0,0082
Mitterbad, Vitriolquelle	0,98	0,0125
San Orsola, Stärkere Quelle	7,71	0,0169
Linda, Moorbadquelle	9,87	0,0184
Bad Lausick, Albertquelle	2,44	0,0355
Ronneby, Ekholtsquelle	5,83	0,0450
Alte Quelle	1,48	0,0502

Zahlreiche weitere Beispiele bieten die Vitriolquellen Japans.[1]) Die auffallende Natriumarmut dieser Gruppe von Mineralquellen dürfte auf eine Besonderheit der chemischen Beschaffenheit der geologischen Schichten zurückzuführen sein, aus denen sie entspringen.[2]) Vereinzelt gibt es übrigens auch natriumreichere Vitriolquellen; z. B. enthält die Badequelle zu Muskau 0,21 g Natrium-Ion in 1 kg.

Durch einen hohen Gehalt an Natrium-Ion zeichnen sich die alkalischen, die muriatischen und die salinischen Quellen aus; auf ihm beruht ihre Zugehörigkeit zu den genannten Klassen. Mengen von 1 bis 5 g in 1 kg sind hier keine Seltenheit; bei den Kochsalzquellen werden diese Beträge oft noch sehr erheblich überschritten. Bei ihnen finden sich häufig auch Gehalte von 10 bis 15 g Natrium-Ion in 1 kg und schließlich, darüber hinaus in allen Abstufungen, Werte bis zu etwas mehr als 100 g. Letztere trifft man gar nicht so selten an; es handelt sich dann um sogenannte gesättigte Solquellen (z. B. Artern, Aussee, Berchtesgaden, Bernburg, Dürkheim, Frankenhausen, Hall-Tirol, Hallein, Hallstatt, Hohensalza, Ischl, Jagstfeld, Rappenau,

[1]) Die Bade- und Luftkurorte Japans. Tokyo 1911. Analytischer Teil, S. 9—32.

[2]) Man vergleiche in diesem Zusammenhange die Zusammensetzung, insbesondere die Alkaliarmut, der sogenannten „verwitterten Alaunerze“. Beispielsweise fand A. H. Seger

Salzderhelden, Salzungen, Schöningen, Segeberg). Es sind das Wässer mit meist etwa 260 bis 270 g gelösten festen Stoffen in 1 kg; neben etwa 4400 bis 4500 Milligramm-Ion Natrium-Ion findet sich in ihnen ein meist um ein geringes größerer Betrag an Chlor-Ion, so daß das Löslichkeitsprodukt für diese Ionengattungen erreicht, das Wasser mithin in Beziehung auf sie gesättigt ist.

Hingegen ist eine Sättigung mit Beziehung auf die Ionen-Zusammenstellungen Natrium-Ion und Hydrokarbonat-Ion sowie Natrium-Ion und Sulfat-Ion, bzw. eine Erreichung der betreffenden Löslichkeitsprodukte, bei Mineralquellen bisher auch nicht entfernt beobachtet worden; sie bleiben weit hinter einem solchen Sättigungszustande zurück. Mit Beziehung auf die erstgenannte Zusammenstellung ergibt sich das am einfachsten, wenn man die Analysen der alkalischen und alkalisch-muriatischen Quellen, sowie der alkalischen Kochsalzquellen mit den Angaben der folgenden Tafel vergleicht, die wir durch Umrechnung aus Löslichkeitsbestimmungen von G. Bodländer und P. Breull[1]) abgeleitet haben.

Löslichkeit von Natriumhydrokarbonat bei 20° in Gegenwart von Natriumchlorid und von Kohlendioxyd von 1 Atmosphäre Druck.

Gelöstes Natriumchlorid (NaCl) Millimol in 1 kg	Die mit Natriumhydrokarbonat ($NaHCO_3$) gesättigte Lösung enthält insgesamt (unter Voraussetzung vollständiger Dissoziation)		
	Natrium-Ion	Chlor-Ion	Hydrokarbonat-Ion
	Milligramm-Ion in 1 Kilogramm-Lösung		
0	1032	0	1032
91	1078	91	987
183	1117	183	934
457	1255	457	798
911	1537	911	626
1794	2184	1794	390
3427	3592	3427	165
4476	4577	4476	101

Lithium-Ion wurde als Bestandteil eines Mineralwassers zuerst 1823 von Steinmann im Karlsbader Schloßbrunnen und sodann 1824 von J. J. Berzelius[2]) im Karlsbader Sprudel aufgefunden und seitdem in vielen anderen Mineralwässern, vereinzelt auch in gemeinen Wässern, nachgewiesen. Die Löslichkeitsprodukte

(Wagners Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für 1860, S. 250) bei der Analyse eines solchen von Kennkirche bei Neuwied:

In Wasser lösliche Stoffe	Prozent
Kalium (K) und Natrium (Na)	0,12
Magnesium (Mg)	0,05
Eisen, zweiwertig (Fe^{II})	2,76
Eisen, dreiwertig (Fe^{III})	0,11
Aluminium (Al)	0,55
Sulfatrest (SO_4)	9,34
In Wasser unlösliche Stoffe	73,80
Wasser	14,23
	100,96

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1901, 14, 389.
[2]) Poggendorffs Annalen der Physik 1825, 4, 245.

des Lithium-Ions mit den in den Mineralquellen gewöhnlich vorkommenden Anionen sind verhältnismäßig hoch; um seiner Löslichkeitseigenschaften willen vermöchte es also in nicht unbeträchtlicher Konzentration aufzutreten. Wenn, im Gegensatz zu dieser theoretischen Möglichkeit, die tatsächlich beobachteten Gehalte an Lithium-Ion nur verhältnismäßig unbedeutend sind, so rührt das daher, daß die chemisch-geologischen Bedingungen für seine Aufnahme ziemlich ungünstig sind. Es ist zwar in den die feste Erdrinde bildenden Schichten ziemlich weit verbreitet[1]), kommt aber darin stets nur in kleinen Mengen vor, und überdies fast ausschließlich in Gestalt schwer löslicher und schwer verwitternder, also durch Wasser nur schwierig angreifbarer Silikate und Phosphate.

So erklärt es sich, daß der Lithiumgehalt der Mineralquellen sehr häufig nur nach Milligrammbruchteilen in 1 kg des Wassers bemessen ist: Gehalte von mehr als 0,003 g müssen schon als hoch gelten; der Betrag von 0,005 g wird nur selten überschritten. Wir stellen die Quellen mit mehr als 0,005 g in 1 kg hierunter, nach steigendem Lithium-Ion-Gehalt geordnet, zusammen.

	Lithium-Ion Gramm in 1 kg
Bad Münster a. St., Hauptbrunnen	0,00502
Baden-Baden, Fettquelle	0,00506
Bad Rymanów, Tytusquelle	0,00512
Radein, Heilquelle	0,0058
Maches de Veyre, Tambourquelle	0,0058
Chateauneuf, Rotondenbad	0,0058
Biskra, Hammam es Salahin[2])	0,00592
Luhatschowitz, Louisenquelle	0,00596
Niederkaufungen, St. Hermannquelle	0,006
Luhatschowitz, Johannquelle	0,00601
Radein, Gartenquelle	0,00627
Bad Kissingen, Schönbornsprudel	0,00638
St. Nectaire le Hault, Rocher-Quelle	0,00638
Vals, Convalescente-Quelle	0,00629
Bad Kissingen, Runder Brunnen	0,00657
Saint Maurice, St. Marguerite-Quelle	0,0066
Westernkotten, Solquelle	0,00669
Bad Nauheim, Ernst-Ludwig-Sprudel Nr. 14	0,00685
Yellowstone-Nationalpark, Artemisia-Geysir[3])	0,0070
Baden-Baden, Büttquelle	0,00707
St. Nectaire le Hault, Parkquelle	0,00721
Ciechocinek (Polen,) Sprudelartige Solquelle[4])	0,00735
Baden-Baden, Ungemachquelle	0,00746
Tarasp, Emeritaquelle	0,00902
Luciusquelle	0,00914
Kiedrich, Virchowquelle	0,00923
Bad Nauheim, Großer Solsprudel Nr. 7	0,00927
St. Nectaire le Bas, St. Césaire-Quelle	0,00951
Baden-Baden, Friedrichquelle	0,00982
Bad Nauheim, Friedrich-Wilhelm-Sprudel Nr. 12	0,0104
St. Nectaire le Hault, Mont Cornadore-Quelle	0,0106
Bad Hamm, Wettinquelle	0,0107

[1]) A. Hilger, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1873, 6, 325. — L. Dieulafait, Comptes rendus de l'académie des sciences 1879, 88, 656.

[2]) J. A. Müller, Chemisches Zentralblatt 1889, 60, II. 896.

[3]) F. A. Gooch und J. E. Whitfield, Analysis of waters of the Yellowstone National Park, Washington 1888, S. 69.

[4]) F. Weeden und A. Fuchs, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1874, 7, 1147.

	Lithium-Ion Gramm in 1 kg
Kreuznach, Elisabethquelle	0,0106
Viktoriaquelle	0,0109
Werl, Solquelle	0,0112
Maizières, Kochsalzsprudel[1])	0,0112
Bad Kanid, St. Georgsquelle	0,0116
Piancasale (Piacenza), Salzquelle[2])	0,012
Bad Elster, Königsquelle	0,0129
Bourbonne les bains, Quelle I[3])	0,0131
Rentlage, Schachtquelle	0,0140
Bourbonne les bains, Quelle X[3])	0,0146
Santenay, Salzquelle	0,0153
Bad Dürkheim, Maxquelle	0,0158
Vals, Königinquelle	0,0171
Santenay, Lithiumquelle	0,0183
Rentlage, Bohrloch	0,0192
Vals, St. Jean-Quelle	0,0298
Constantin-Quelle	0,0319
Redbough-Grube (Durham), Grubenwasser[4])	0,0385
Vals, Madeleine-Quelle	0,0618
Los Baños (Chile), Kochsalzquelle[5])	0,0620
Árva Pólhora (Ungarn), Solquelle[6])	0,0674
Redruth (Cornwall), Erdmuriatische Quelle[7])	0,0796
Salsomaggiore, Solquelle	0,122
Conneautville (Pennsylvanien), sogen. Bitterwasser[8])	0,132

Die Zahl derartiger Quellen mit mehr als 0,010 g Lithium-Ion in 1 kg ist also nicht groß, und die darüber hinaus erreichten Höchstwerte sind nur unbedeutend. Quellen, die mehr als 0,015 g enthalten, müssen geradezu als Seltenheiten gelten. Dabei fallen die neun zuletzt genannten ganz aus dem Rahmen des sonst beobachteten heraus. Zu ihnen ist zu bemerken, daß die Wässer von der Redboughgrube von Salsomaggiore und von Conneautville auch in anderer Beziehung eine ungewöhnliche Zusammensetzung zeigen (S. 217, 222 u. 231). Auch muß gesagt werden, daß Berichte über derartig abnorm hohe Lithiumgehalte mit Vorsicht und verdoppelter Kritik aufzunehmen sind, weil die quantitative Lithiumbestimmung Schwierigkeiten bietet, die auch von sonst recht geübten Analytikern nur auf Grund besonderer Erfahrungen sicher überwunden werden. Tatsächlich haben Angaben des älteren Schrifttums über das Vorkommen ähnlicher höherer Gehalte bei einigen anderen Quellen einer späteren Nachprüfung nicht standgehalten.

Die stark überwiegende Mehrheit der relativ lithiumreichen Quellen hat muriatischen Charakter; zum größten Teil sind sie geradezu Kochsalzquellen, zum übrigen meistens alkalisch-muriatische Quellen. Nur wenige sind arm an Natrium-Ion und Chlor-Ion — wie z. B. die alkalischen Säuerlinge von Radein und Vals, oder gar sehr arm daran, wie z. B. der erdig-sulfatische Eisensäuerling von Bad Kanid. Die engere Vergesellschaftung des Lithium-Ions mit den Ionen des Na-

[1]) A. Carnot, Comptes rendus de l'académie des sciences 1888, 107, 336.
[2]) Menozzi und Gristaldi, Chemikerzeitung 1901, 25, 438.
[3]) Die übrigen Quellen von Bourbonne les bains enthalten gleichfalls Lithium in ähnlichen Mengen.
[4]) Ph. Bedson, Zeitschrift für angewandte Chemie 1888, 1, 24.
[5]) L. Darapsky, Chemikerzeitung 1887, 12, 54.
[6]) W. Kalman und M. Glaser, Chemisches Zentralblatt 1899, 70, II, 76.
[7]) W. A. Miller, Poggendorffs Annalen der Physik 1864, 123, 660.
[8]) Chemisches Zentralblatt 1896, 67, II, 1063.

triumchlorids legt in chemisch-geologischer Beziehung den Schluß nahe, daß das natürliche Vorkommen von Lithium-Mineralien mit einer gewissen Regelmäßigkeit an dasjenige des Steinsalzes gebunden ist. Wie weit der Tatbestand diesem Schluß entspricht, darüber liegen ausreichende Erfahrungen noch nicht vor. Auffallend bleibt es allerdings andererseits, daß gerade die höchst konzentrierten Solen keinen entsprechend hohen Gehalt an Lithium-Ion aufzuweisen haben.

Bei künstlichem Einengen lithiumhaltiger Kochsalzquellen wird natürlich das Lithium-Ion angereichert und es findet sich demnach in größerer Menge in den sogenannten Mutterlaugen. So enthielt die Mutterlauge von Bad Nauheim 1,44 g die Kreuznacher Mutterlauge 1,48, die Mutterlauge von Königsborn-Unna 1,48, von Werl 1,49, von Bad Dürkheim 2,20 g, eine Mutterlauge der Baden-Badener Murquelle 2,94 g Lithium-Ion in 1 kg. Aus den Mutterlaugen der Saline zu Bad Orb ist sogar vorübergehend Lithiumkarbonat in reinem Zustande fabrikmäßig für pharmazeutische Zwecke dargestellt worden.[1]

Rubidium-Ion und Cäsium-Ion wurden von G. Kirchhoff und R. Bunsen[2] spektralanalytisch entdeckt, ersteres im sächsischen Lepidolith, letzteres in der Mutterlauge von Kochsalzquellen. Die näheren Eigenschaften ihrer Verbindungen sind zuerst an Material studiert, das aus der Mutterlauge der Dürkheimer Maxquelle gewonnen wurde. Im Laufe der Zeit erkannte man, daß sie im Naturreich weit verbreitet sind[3]; man entdeckte sie in zahlreichen Mineralquellen, im Meerwasser, in Mineralien und Gesteinen und in den Aschen der Pflanzen. Immer aber finden sie sich nur in äußerst kleinen Mengen; auch in den Mineralquellen ist deshalb ihre Konzentration nur sehr gering. Meistens sind nur „Spuren" nachgewiesen, auf deren quantitative Ermittlung aber vielleicht nicht immer nur um der Kleinheit der vorhandenen Menge sondern auch um der Schwierigkeit der Durchführung willen verzichtet wurde. Die wenigen quantitativen Bestimmungen stellen wir, soweit sie uns bekannt geworden sind, auf S. 216 zusammen.

Die meisten der Quellen, in denen Rubidium- und Cäsium-Ion nachgewiesen wurde, gehören zu den Kochsalzquellen oder den alkalisch-muriatischen Quellen; aber auch in Quellen, die zu anderen Gruppen gehören, ja sogar in Akratothermen (z. B. denen von Wildbad) wurden sie aufgefunden. In den Mutterlaugen der Kochsalzquellen sind sie natürlich stark angereichert; R. Bunsen ermittelte in der Dürkheimer Mutterlauge 0,027 g Rubidium-Ion und 0,024 g Cäsium-Ion in 1 kg, J. Wislicenus in der Kissinger Mutterlauge 0,162 g Rubidium-Ion in 1 kg, Bixio in einer Mutterlauge der Baden-Badener Murquelle 0,257 g Rubidium-Ion und 0,181 g Cäsium-Ion in 1 kg. Auch die Nauheimer Mutterlauge enthält soviel davon, daß das bei starker Kälte aus ihr auskristallisierende „Mutterlaugensalz" als geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Cäsiumverbindungen dienen konnte.[4]

In gleicher Weise angereichert finden sich Rubidium und Cäsium in jenen Mineralvorkommen, die man als Rückstände natürlicher Meeres-Mutterlaugen ansieht d. h. in den Salzen der Kalilagerstätten.[5] Aus solchen mögen sie unter Umständen wiederum den Weg in rezente Kochsalzquellen finden können.

---

[1] S. Siebert, Pharmazeutische Zentralhalle 1905, 46, 398.

[2] Poggendorffs Annalen der Physik 1861, 113, 337; 1863, 119, 1.

[3] H. Laspeyres, Liebigs Annalen der Chemie 1865, 134, 349.

[4] R. Böttger, Journal für praktische Chemie 1865, 95, 126. — W. Heintz, Liebigs Annalen der Chemie 1865, 134, 129.

[5] Vgl. O. L. Erdmann, Journal für praktische Chemie 1853, 56, 377; E. Wilke-Dörfurt, Kali 1912, 6, 245.

Gehalt der Mineralquellen an Rubidium- und Cäsium-Ion.

	Rubidium-Ion	Cäsium-Ion
	Gramm in 1 kg	
Adelholzen, Mineralquelle	0,0024	—
Baden-Baden, Friedrichquelle	—	0,0020
Ungemachquelle	0,00002	—
Höllenquelle	0,00009	0,00008
Murquelle	0,00010	0,00018
Bourbonne les Bains, Kochsalztherme[1])	0,012	0,020
Bad Dürkheim, Maxquelle[2])	0,00009	0,00148
Rappenau, Solquelle	0,00085	—
Sanila (Kaukasus), Kochsalztherme I[3])	0,00022	—
Kochsalztherme II[3])	0,00046	—
Stolypin (Rußland), Eisenquelle	0,00029	
Wheal Clifford (Cornwall), Heiße Quelle[4])	0,0013	

Ammonium-Ion. Die gemeinen Wässer enthalten in der Regel kein Ammonium-Ion als ursprünglichen Bestandteil. Man ist deshalb geneigt, sofern man es in Flachbrunnenwässern auffindet, in ihm ein Anzeichen für eine sekundäre Verunreinigung durch Auslaugungsprodukte der Ablagerungsstätten faulenden organischen Unrats zu erblicken, in denen es durch Zersetzung von tierischem oder pflanzlichem Eiweiß oder deren Abbauprodukten entstanden sein mag. Andererseits hat man es in reinen Tiefbrunnenwässern in Mengen von 0,0001 bis 0,001 g und mehr in 1 kg unter Bedingungen beobachtet, die eine derartige Ursache ausschließen und demnach eine mineralische Herkunft beweisen.[5]) Als chemisch-geologischen Vorgang, der zu einem Ammonium-Ion-Gehalt führen kann, sieht H. Klut[6]) z. B. den folgenden an.

Wenn Kohlendioxyd und Nitrat-Ion enthaltendes Grundwasser in die Tiefe versickert und dort z. B. Eisenkies antrifft, soll sich zunächst das Kohlendioxyd mit diesem umsetzen:

$$FeS_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O = H_2S + S + Fe^{\cdot\cdot} + 2\,HCO_3'.$$

Der gebildete Schwefelwasserstoff soll dann sofort mit dem Nitrat-Ion unter Bildung von Ammonium-Ion weiter reagieren:

$$4\,H_2S + NO_3' + 2\,CO_2 = NH_4^{\cdot} + 2\,HCO_3' + 4\,S + H_2O.$$

In ähnlicher Weise wie Eisenkies sollen auch Markasit, Magnetkies sowie geschwefelte Manganerze (z. B. Manganblende) einwirken.

[1]) L. Grandeau, Annales de chimie et de physique 1863, [3 sér.], 67, 182. — Nach E. Willm (E. Jacquot und E. Willm, Les eaux minérales de la France 1894, S. 232) sind diese Werte wesentlich zu hoch.

[2]) Die angeführten Werte sind die Ergebnisse einer neuen Analyse von G. Rupp, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1912, 23, 50. R. Bunsen hatte auf dem Wege präparativer Darstellung bei Verarbeitung von 44 200 kg Maxquellenwasser nur 0,00015 g Rubidium-Ion und 0,00013 g Cäsium-Ion auf je 1 kg in Gestalt ihrer Salze isolieren können.

[3]) C. Schmidt, Chemisches Zentralblatt 1891, 62, I, 460.

[4]) Ph. Yorke, Chemisches Zentralblatt 1872, 43, 383.

[5]) B. Proskauer, Zeitschrift für Hygiene 1890, 9, 152.

[6]) Mitteilungen der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung 1909, Heft 12, S. 225.

Wir erörtern nicht das Für und Wider dieser Theorie, deren experimentelle Begründung übrigens von H. Noll[1]) angegriffen wurde; hier haben wir nur davon zu sprechen, daß — weit häufiger als in gemeinen Tiefenwässern — sich in Mineralquellen Ammonium-Ion findet und in ihnen erst recht nicht als ein Erzeugnis von Fäulnisvorgängen angesehen werden darf. Sichtlich übersah F. Parmentier[2]) diese allgemeine Verbreitung des Ammonium-Ions in den Mineralquellen, wenn er auf Grund des von ihm wahrgenommenen Vorkommens in gewissen Säuerlingen der Gegend von Clermont, „die keine anderen organischen Stoffe als etwas Bitumen enthalten, das nur durch Geruch und Geschmack erkannt werden kann", für solche ammoniumionhaltige Wässer eine eigene Klasse der „bituminösen Quellen" aufstellte. Als Beweis dafür, daß Ammoniumverbindungen sich in der Tiefe der Erde ohne Mitwirkung organischer Stoffe bilden (und dann natürlich auch den aufsteigenden Wässern mitteilen) können, sei noch das Auftreten des Salmiaks als eines aus vulkanischen Fumarolen abgesetzten Sublimates in zahlreichen Vulkangebieten, z. B. am Hekla, am Ätna, am Vesuv, an der Solfatara von Pozzuoli, sowie das stellenweise damit verbundene Vorkommen von Mascagnin (Ammoniumsulfat) angeführt. R. Bunsens[3]) Ansicht, daß derartiges Vorkommen von Ammoniumverbindungen ausschließlich auf Oberflächenvorgänge, insbesondere auf die zersetzende Wirkung der Wiesenland überfließenden heißen Lavaströme auf den Pflanzenwuchs zurückzuführen sei, kann wohl kaum aufrecht erhalten werden[4]). Auch der reichliche Ammoniakgehalt der Borsäurefumarolen von Monte Cerboli in Toskana[5]) sei in Verbindung mit der hier verfolgten Gedankenreihe erwähnt. A. Gautier[6]) wie auch J. Stoklasa sehen die vulkanische Bildung von Ammoniumverbindungen als Folge von Einwirkungen überhitzten Wasserdampfes auf Siliciumnitrid und Metallnitride an.

Die Menge des Ammonium-Ions in den Mineralquellen ist meistens nur gering; in der Regel handelt es sich um einige Zehntel Milligramm bis höchstens einige Milligramm in 1 kg Mineralwasser. Nur einzelne Quellen, und zwar nahezu ausschließlich solche, die zu den alkalisch-muriatischen oder zu den Kochsalzquellen gehören, sind etwas reicher daran. Von den an Ammonium-Ion reichsten Quellen nennen wir die Nauheimer Badesprudel (mit 0,0172 bis 0,0254 g in 1 kg), die Marienquelle zu Oelheim (0,0214 g), das Püllnaer Bitterwasser (0,0289 g), die Quellen von Hall in Oberösterreich (bis zu 0,0536 g), die Hygieaquelle zu Cilli (0,036 g in 1 kg), die Solquelle von Pianezzale in Piacenza (0,118 g in 1 kg), die Solquelle zu Salsomaggiore (0,215 g in 1 l) und endlich — noch stärker als diese aus dem sonstigen Rahmen herausfallend — die erdmuriatische Quelle von Conneautville in Pennsylvanien (0,730 g in 1 kg). Die Mutterlauge von Bentlage enthält 0,128 g Ammonium-Ion in 1 kg. Aus den Solquellen scheint der Ammoniumrest auch in das durch Versieden derselben gewonnene Kochsalz übergehen zu können.[7])

Die an Ammonium-Ion reichste Quelle, die wir kennen, ist freilich keine muriatische, zeigt vielmehr eine besondere Eigenart. Es ist eine 92° heiße Schwefelwasserstoff-Thermalquelle, der Devils Ink Pot, am Mount Washburn im Yellowstone-

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1910, 23, 107, 1208, 1934. — Vgl. auch H. Klut, ebenda 1910, 23, 689, 1934.

[2]) Comptes rendus de l'académie des sciences 1895, 121, 644.

[3]) Liebigs Annalen der Chemie 1847, 62, 8.

[4]) J. Stoklasa, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1906, 39, 3530.

[5]) C. Schmidt, Liebigs Annalen der Chemie 1856, 98, 273.

[6]) Bulletin de la société chimique de Paris 1901, (3 sér.), 25, 112.

[7]) A. Vogel, Journal f. praktische Chemie 1834, 2, 290.

Nationalpark.[1]) Sie enthält etwa 3,3 g gelöste feste Stoffe in 1 kg; davon sind 0,7687 g Ammonium-Ion und 2,304 g Sulfat-Ion; das Wasser gleicht im wesentlichen einer Lösung, die Ammoniumsulfat als $^5/_6$ der Gesamtkonzentration ausmachenden Hauptbestandteil enthält.

Die chemisch-geologischen Beziehungen, auf denen das vorwiegende Auftreten reichlicherer Ammonium-Ion-Mengen gerade in Quellen muriatischen Charakters beruht, sind noch nicht erforscht. Hier kann in diesem Zusammenhange nur auf die Tatsache hingewiesen werden, daß geringe Mengen von Ammoniumverbindungen als Bestandteil gewisser Staßfurter Abraumsalze, insbesondere des Carnallits, aufgefunden wurden.[2])

Calzium-Ion ist ein charakteristischer Bestandteil jener Quellen, die man als erdige, als erdmuriatische und als sulfatische bezeichnet. Es fehlt aber auch kaum in irgend einem anderen Mineralwasser, ja in irgend einem auf der Erdoberfläche sich findenden Wasser überhaupt. Die Häufigkeit seines Vorkommens ist auf seine allgemeine Verbreitung in der festen Erdrinde zurückzuführen, die — nach den Schätzungen von F. W. Clarke — im Durchschnitt 3,42% Calzium enthält: eine Menge, die nur durch den Gehalt an Sauerstoff, Silizium, Aluminium und Eisen übertroffen wird. Der Übergang dieser verhältnismäßig großen irdischen Calziumvorräte in die natürlichen Gewässer wird dadurch gefördert, daß sie in Verbindungsformen sich finden, die teils schon in reinem Wasser, anderenteils in kohlendioxydhaltigem Wasser recht merklich löslich oder doch von letzterem unschwer angreifbar sind. Wir nennen nur Gips (Calziumsulfat), Kalkstein und Mergel, die sämtlich Schichten von erheblicher Mächtigkeit bilden, und weiter die, der Zersetzung zugänglichen, Kalknatronfeldspate, die als Gemengteil so vieler Massengesteine auftreten.

Die eben angedeuteten chemisch-geologischen Beziehungen bringen es mit sich, daß Calzium-Ion in den Mineralquellen in der Regel mit Sulfat-Ion oder Hydrokarbonat-Ion — oder auch mit beiden — vergesellschaftet ist. Damit ist aber zugleich seiner Konzentration eine verhältnismäßig niedrige Grenze gesetzt, weil die Löslichkeitsprodukte sowohl des Calziumsulfats als auch des Calziumhydrokarbonats nicht hoch sind.

Das wahre Löslichkeitsprodukt des Calziumsulfats $[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [SO_4'']$, bezogen auf Milligramm-Ion/Liter, beträgt bei 18°, wie bereits auf S. 206 angegeben, 62; das scheinbare Löslichkeitsprodukt ist bei derselben Temperatur etwa gleich 220. Diese Werte ändern sich nur unerheblich mit der Temperatur. Mit großer Annäherung kann man demnach sagen, daß in dem Maße, in dem die Sulfat-Ion-Konzentration über 14,8 Milligramm-Ion in 1 l hinauswächst, die Calzium-Ion-Konzentration in demselben Verhältnis unter diesen Wert sinken muß, und daß, umgekehrt, mit fallender Sulfat-Ion-Konzentration eine entsprechend höhere Calzium-Ion-Konzentration möglich wird. Im einzelnen ergeben sich beispielsweise folgende Beziehungen:

Sulfat-Ion (SO_4'')	Höchstmöglicher Gehalt an Calzium-Ion $(Ca^{\cdot\cdot})$
Milligramm-Ion in 1 l	
50	4,4
25	8,8
10	22
5	44

[1]) F. A. Gooch und J. E. Whitfield, Analysis of waters of the Yellowstone National Park. Washington 1888, S. 60.

[2]) Th. Nenske, Chemiker-Zeitung 1891, 15, 915. — W. Diehl, ebenda, 1891, 15, 941.

Wesentlich verwickelter liegen die Verhältnisse für das Löslichkeitsprodukt des Calziumhydrokarbonats[1]) $[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [HCO_3']^2$. Für dieselbe kommt maßgebend der Umstand in Betracht, daß jede Lösung, die Hydrokarbonat-Ion HCO_3' enthält, notwendig auch eine bestimmte Menge des aus ihm durch Dissoziation entstehenden Karbonat-Ions CO_3'' enthalten muß, und daß demnach die in ihr beständige Menge Calzium-Ion — gemäß den früher (S. 207) abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten für zusammengesetzte Lösungen — auch von jenem Karbonat-Ion-Gehalt abhängt, und keinesfalls über die durch das Löslichkeitsprodukt $[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [CO_3'']$ festgelegte Menge hinausgehen kann. Der Wert des letzteren ist sehr klein; wir bezeichnen ihn vorläufig mit k und schreiben demnach

$$[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [CO_3''] = k.$$

Anderseits besteht in den Hydrokarbonatlösungen ein bestimmter Gleichgewichtzustand zwischen der Konzentration des Hydrokarbonat-Ions HCO_3', des Karbonat-Ions CO_3'' und des freien Kohlendioxyds CO_2 einschließlich der aus letzterem hervorgehenden freien Kohlensäure H_2CO_3, und zwar ist jederzeit

$$[HCO_3']^2 = 5000\,[CO_3''] \cdot [CO_2 + H_2CO_3] \qquad \text{(mg-Ion/Liter).}$$

Multipliziert man beide Seiten dieser Gleichung mit $[Ca^{\cdot\cdot}]$, so folgt

$$[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [HCO_3']^2 = 5000\,[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [CO_3''] \cdot [CO_2 + H_2CO_3].$$

Links vom Gleichheitszeichen finden wir jetzt den Ausdruck für das Löslichkeitsprodukt des Calziumhydrokarbonats; setzen wir für das auf der rechten Seite auftretende des Calziumkarbonats $[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [CO_3'']$ zunächst, als Symbol der Konstanz, die Größe k ein, so ergibt sich

$$[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [HCO_3']^2 = 5000\,k \cdot [CO_2 + H_2CO_3].$$

Endlich ist die Konzentration $[CO_2 + H_2CO_3]$ abhängig von dem Teildruck p_{CO_2}, unter dem die Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt ist. Drückt man letzteren in Atmosphären aus, so ist z. B. bei 16°

$$[CO_2 + H_2CO_3] = 44{,}24\,p_{CO_2},$$

und das, in die vorhergehende Formel eingesetzt, führt zu

$$[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [HCO_3']^2 = 221\,200\,k \cdot p_{CO_2} \qquad \text{(mg-Ion/Liter bei 16°).}$$

Wir erkennen hieraus: das Löslichkeitsprodukt des Calziumhydrokarbonats hängt von dem Sättigungsdruck des in der Lösung befindlichen Kohlendioxyds ab, und zwar — da ja k konstant ist — derart, daß es in geradem Verhältnis mit jenem Druck anwächst. Diese theoretisch abgeleitete Gesetzmäßigkeit wird durch die experimentelle Erfahrung bestätigt und zwar ergibt sich aus den vorliegenden Beobachtungen

$$[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [HCO_3']^2 = 2900\,p_{CO_2} \qquad \text{(mg-Ion/Liter bei 16°).}$$

Ein gleiches wie für dieses wahre gilt auch für das scheinbare Löslichkeitsprodukt des Calziumhydrokarbonats, für das — unter der Annahme eines mittleren Dissoziationsgrades der gesättigten Lösungen von 0,86 — als angenäherter Mittelwert der Ausdruck gefunden wird

$$[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [HCO_3']^2_{\text{scheinbar}} = 4570\,p_{CO_2} \qquad \text{(mg-Ion/Liter bei 16°).}$$

Die vorstehenden Entwicklungen sind auf die Voraussetzung aufgebaut, daß Calziumhydrokarbonat in seinen wäßrigen Lösungen in die Ionen $Ca^{\cdot\cdot} + 2\,HCO_3'$ dissoziiert ist. Wir kommen weiter unten (S. 235), in dem Abschnitt, der vom Magnesium-Ion handelt, darauf zu sprechen, daß das vielleicht nicht zutrifft und daß — trotz der Übereinstimmung von Theorie und Versuch — die Möglichkeit in Betracht

[1]) Vgl. G. Bodländer, Zeitschrift für physikalische Chemie 1900, 35, 26. — Fr. Auerbach, Gesundheits-Ingenieur 1912, 35, 869.

gezogen werden muß, daß unter den Ionen des Calziumhydrokarbonats zum weit überwiegenden Anteil das komplexe Ion $HCO_3Ca^{\cdot}$ neben HCO_3' sich findet; gemäß dem Vorgange:

$$\left.\begin{matrix} HCO_3 \\ HCO_3 \end{matrix}\right> Ca \rightleftarrows HCO_3Ca^{\cdot} + HCO_3'.$$

Träfe das zu — was sich allerdings vorläufig noch nicht scharf beweisen läßt —, dann würden zwar die vorausgeschickten *theoretischen* Entwickelungen hinfällig, aber bestehen bliebe die durch *experimentelle Erfahrung* festgestellte zahlenmäßige Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse der Hydrokarbonatlösung vom Kohlendioxyd-Sättigungsdruck. Sie *behält unter allen Umständen den Wert einer empirischen Beziehung*, die in Ermangelung besser gesicherter theoretischer Erkenntnis mit Recht der Erörterung der uns hier beschäftigenden Fragen zugrunde gelegt werden darf.

Wir stellen deshalb zunächst in folgender Tafel die auf Grund der obigen Formel für das scheinbare Löslichkeitsprodukt berechneten Beziehungen zwischen dem Gehalt bei 10° gesättigter Lösungen an Hydrokarbonat-Ion und an Calzium-Ion bei drei verschiedenen Sättigungsdrucken zusammen:

Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	Höchstmöglicher Gehalt an Calzium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$) bei 10°, bei einem Kohlendioxyd-Sättigungsdruck (in Atmosphären) von		
	$p_{CO_2} = 0{,}1$	$p_{CO_2} = 0{,}5$	$p_{CO_2} = 1{,}0$
Milligramm-Ion in 1 l			
50	0,18	0,91	1,8
30	0,51	2,5	5,0
25	0,73	3,7	7,3
20	1,1	5,7	11
10	4,6	23	46
5	18	91	183

Bei Gebrauch dieser Tafel ist zu beachten, daß die Werte bei $p_{CO_2} = 1$ im großen und ganzen auf Säuerlinge, diejenigen bei $p_{CO_2} = 0{,}1$ auf die an freiem Kohlendioxyd armen Quellen passen. Ferner muß daran erinnert werden, daß das empirische Löslichkeitsprodukt des Calziumhydrokarbonats sehr stark mit der Temperatur schwankt — es hängt das mit seiner Abhängigkeit vom Kohlendioxyd-Sättigungsdruck zusammen —, so daß der für dasselbe angegebene Wert bei 10° für jeden Grad Temperaturzunahme um rund 3% seines Betrages abnimmt.

Trotz all ihrer Unsicherheit, zu der noch die gleichfalls nicht unerhebliche hinzukommt, die den *scheinbaren* Löslichkeitsprodukten schon von Haus aus anhaftet, vermögen die abgeleiteten Werte immerhin eine ausreichende Vorstellung über die *Größenordnung* der höchstmöglichen Konzentration zu geben, und sie führen in dieser Beziehung zu bemerkenswerten Ergebnissen. Insbesondere lehren sie, daß der Gehalt der erdigen Säuerlinge, ebenso wie der der sulfatischen Quellen, an ihren charakteristischen Bestandteilen — Calzium-Ion und Hydrokarbonat-Ion einerseits, und Calzium-Ion und Sulfat-Ion andererseits — verhältnismäßig *niedrig* sein muß, weil, wie die Tafeln auf S. 218 und 220 zeigen, neben wesentlichen Mengen der genannten Anionen, nicht allzu viel Calzium-Ion in Lösung beständig ist.

Dieser Vorhersage entsprechen die Erfahrungen über die tatsächliche Zusammensetzung der rein sulfatischen Quellen und der erdigen Säuerlinge. Dabei zeigt

sich, daß bei den meisten von ihnen die betreffenden Löslichkeitsprodukte erreicht sind, daß sie also in Beziehung auf Calciumsulfat bzw. Calciumhydrokarbonat gesättigt sind. Die rein sulfatischen Quellen enthalten meistens 10 bis 15 Milligramm-Ion Sulfat-Ion in 1 kg und daneben nur etwa von 22 bis herab zu 15 Milligramm-Ion (0,9 bis 0,6 g) Calcium-Ion in 1 kg. In den rein erdigen Säuerlingen findet man in der Regel zwischen 20 und 30 Milligramm-Ion Hydrokarbonat-Ion[1] in 1 kg und nur zwischen 10 und 5 Milligramm-Ion (0,4 bis 0,2 g) in 1 kg liegenden Mengen von Calcium-Ion.

Höhere Werte zeigen sich bei den sulfatischen Kochsalzquellen, bei den muriatisch-sulfatischen Bitterquellen, bei den erdig-muriatischen Quellen und bei den erdigen Kochsalzquellen. Es ist das eine Folge der Erhöhung der maßgebenden Löslichkeitsprodukte durch die Gegenwart der Ionen des Natriumchlorids; für das Calciumsulfat ist sie durch die in unserer Tafel auf S. 205 mitgeteilten Versuchsergebnisse erwiesen, und sie trifft zweifellos auch beim Calciumhydrokarbonat zu. Deshalb sind — trotz wesentlichen Gehaltes an Sulfat-Ion oder an Hydrokarbonat-Ion oder an diesen beiden Ionen — die absoluten Calcium-Ion-Gehalte der an Natrium-Ion und an Chlor-Ion reichen Wässer nicht selten merklich höher als die zuvor besprochenen. Wir führen im Folgenden einige Beispiele hierfür an, geordnet nach steigendem Gehalte an Calcium-Ion, und fügen als Grundlage für die Beurteilung der Überschreitung der Löslichkeitsprodukte u. a. den Angaben über die Konzen-

	Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	Chlor-Ion (Cl')	Sulfat-Ion (SO_4'')	Gesamtes Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	Wirkliches Hydrokarbonat-Ion (HCO_3') − ($HCO_3Mg^{\cdot}$)
	Milligramm-Ion in 1 kg					
Großkarben, Taunusbrunnen	27,11	**14,46**	29,34	0,377	34,59	31,02
Mergentheim, Karlsquelle	246,2	**18,12**	204,4	49,42	23,09	4,20
Wilhelmsglücksbrunn, Großh. Karolinenquelle	165,1	**22,33**	165,4	24,52	5,76	1,21
Sooden a. d. Werra, Solquelle	672,3	**26,38**	682,8	32,62	7,09	0
Schmalkalden, Lauraquelle	162,5	**29,28**	181,0	19,70	10,74	7,25
Bad Homburg, Kais. Auguste-Viktoriaqu.	298,2	**32,42**	305,4	0,222	31,23	19,45
Salzschlirf, Sprudel	587,0	**36,52**	608,9	26,44	49,77	48,51
Bad Nauheim, Friedrich-Wilhelmsprudel Nr. 12	464,3	**37,34**	534,8	0,403	25,88	20,34
Pyrmont, [illegible]	547,1	**50,97**	575,7	40,09	22,97	8,59

[1] Es ist dies die Menge des gesamten Hydrokarbonat-Ions. Der Gehalt an wahrem Hydrokarbonat-Ion ist — auch wenn $Ca(HCO_3)_2$ wirklich in $Ca^{\cdot\cdot} + 2 HCO_3'$ gespalten ist — infolge Wegfangens von Hydrokarbonat-Ion durch Magnesium-Ion (vgl. S. 234) um den Betrag der Konzentration des letzteren kleiner. Das macht bei den rein erdigen Säuerlingen in der Regel 2 bis 4 Milligramm-Ion aus, ändert also praktisch nichts an den oben gezogenen Schlüssen betr. die Erreichung des Löslichkeitsproduktes.

tration des gesamten Hydrokarbonat-Ions noch solche über die Menge des „wirklichen" Hydrokarbonat-Ions liefern, das — im Sinne der Anmerkung auf S. 221 und der späteren Ausführungen auf S. 234 — nach Abzug der zur Bildung des komplexen Magnesium-Ions verbrauchten übrig bleibt.

Die alkalischen Säuerlinge sind häufig wesentlich reicher an Hydrokarbonat-Ion als die erdigen Säuerlinge; sie enthalten davon oft 40 bis 70 Milligramm-Ion in 1 kg. Bei einem Gehalt von etwa 3 bis 1 Milligramm-Ion (0,12 bis 0,04 g) Calcium-Ion in 1 kg ist demnach bei ihnen schon das Löslichkeitsprodukt erreicht. Tatsächlich entspricht das Analysenergebnis sehr vieler zu dieser Gruppe gehörigen Quellen diesen theoretischen Erwartungen. Anderseits zeigen sich bei alkalisch-muriatischen Säuerlingen auch etwas höhere Werte. So enthalten die von Luhatschowitz 6,5 bis 7 Milligramm-Ion Calcium-Ion neben 76 bis 100 Milligramm-Ion Hydrokarbonat-Ion, sichtlich wiederum infolge der Erhöhung des Löslichkeitsproduktes durch die Gegenwart der Ionen des Natriumchlorids. Doch scheint es, als ob auch eine erhöhte Konzentration des Natrium-Ions allein, ohne die Anwesenheit entsprechender Mengen Chlor-Ion, eine solche Erhöhung verursachen kann. Wenigstens sind vereinzelt in sehr hydrokarbonat-ion-reichen fast rein alkalischen Säuerlingen Überschreitungen des Löslichkeitsproduktes des Calciumhydrokarbonats beobachtet worden. Beispielsweise enthält die Quelle IV der Josefsquellenfassung zu Bilin-Sauerbrunn neben 71,85 Milligramm-Ion Hydrokarbonat-Ion noch 3,789 Milligramm-Ion Calcium-Ion. Diese Konzentrationen entsprechen dem 3,6fachen Betrage des scheinbaren Löslichkeitsproduktes, das eigentlich bei der Temperatur und dem Kohlendioxyd-Sättigungsdruck des Mineralwassers zu erwarten wäre. In ähnlicher Weise scheint ein erheblicher Gehalt an Natrium-Ion auch in den erdig-salinischen Säuerlingen von Rohitsch erhöhend auf das Löslichkeitsprodukt des Calciumhydrokarbonats eingewirkt zu haben.

Wirklich beträchtliche Höhe kann der Calcium-Ion-Gehalt auch trotz der erwähnten Ausnahmen nicht erreichen, solange Sulfat-Ion oder Hydrokarbonat-Ion in beachtenswerter Menge im Wasser zugegen sind. Wird aber die Konzentration dieser Ionen sehr klein, dann wird zugleich die durch die sonst gezogene Schranke für den absoluten Gehalt an Calcium-Ion weit hinausgerückt werden, und zugleich muß wegen des Zurückweichens der beiden genannten Anionen-Gattungen, das einzige Anion, das außer ihnen reichlich in Mineralquellen vertreten ist, als stark vorwaltendes auftreten: das Chlor-Ion. So entsteht jene Zusammensetzung, die für die Quellen charakteristisch ist, die wir als erdmuriatische bezeichneten, und man erkennt, daß in ihnen die höchsten Calcium-Ion-Konzentrationen sich finden werden, die überhaupt vorkommen. Bis zu welchem Maße das eintritt, das mag die auf S. 223 folgende Übersicht über die wichtigsten Vertreter dieser Klasse der Mineralquellen lehren.

Beachtenswert ist der ganz ungewöhnlich hohe Gehalt der Wässer von Cornersville und Mount Pleasant. Sie bezeichnen das Ausmaß der höchsten Calcium-Ion-Konzentrationen, die seither in Mineralquellen beobachtet wurden. Nach C. W. Washburne[1]) scheint das Auftreten erdmuriatischer Quellen geradezu charakteristisch für manche Erdölfelder in Pennsylvanien, Ohio und Kansas zu sein, und auch J. W. Turrentine[2]) teilt zahlreiche Analysen nordamerikanischer Solen, darunter vielfach

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1914, 27, II, 729.

[2]) The occurrence of potassium salts in the salines of the United States. U. S. Department of Agriculture. Bureau of soils. 1913, Bulletin No. 94, S. 35.

Calzium-Ion-Gehalt erdmuriatischer Quellen.

	Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	
	Gramm in 1 kg	Milligramm-Ion in 1 kg
Redruth, Cornwall[1]	1,511	37,73
Mondorf, Neuquelle[2]	1,648	41,12
Altquelle[2]	1,679	41,89
Sahl, Ottilienquelle	1,726	43,08
Gorzalkowitz, Marienquelle	1,980	49,39
Sodenthal, Albertquelle	2,717	67,80
Kuripan (Java), Große grüne Quelle[3]	3,11	77,6
Suderode, Behringer Brunnen	3,668	91,47
Thale, Hubertusbrunnen	4,500	112,2
Raffelberg, Solquelle	4,587	114,4
Kuripan (Java), Warme Quelle[3]	5,28	132
Quelle des Hochplateaus[3]	5,63	141
Conneautville (Pennsylvanien), sog. Bitterquelle[4]	42,87	1070
Mount Pleasant (Michigan), Gemischte Sole	50,2	1253

solche aus Erdölgebieten, von sehr stark ausgesprochen erdmuriatischer Beschaffenheit mit. Calcium-Ion-Gehalte von 10 bis 20 g und mehr in 1 kg scheinen bei ihnen nicht selten vorzukommen. Eine besondere ärztliche Beachtung bzw. eine Prüfung etwaiger pharmakologischer Eigenart ist ihnen noch nicht zuteil geworden; über ihre chemisch-geologischen Beziehungen ist gleichfalls noch nicht Sicheres erforscht, doch hat Turrentine über letzteren Gegenstand einige Bemerkungen mitgeteilt.

Eigenartig ist ferner die Zusammensetzung der drei Quellen von Kuripan, die den Typus der erdmuriatischen Quellen insofern am schärfsten ausprägen, als sie neben hohem Gehalt an Calcium-, Magnesium- und Chlor-Ion nur sehr wenig Natrium-Ion enthalten. Sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung einer Lösung, deren gelöste feste Stoffe zu rund 95% aus Calcium- und Magnesiumchlorid bestehen.

Unsere Darstellung zeigt, daß — abgesehen von den zuletzt erwähnten besonderen und nur an einzelnen Örtlichkeiten häufiger vorkommenden Fällen — der Calcium-Ion-Gehalt der Mineralquellen im allgemeinen niedrig und von wenig verschiedener Größenordnung ist. Neuerdings ist diesem Bestandteil eine besondere spezifische Wirkung im Sinne einer Beförderung der Chemotaxis und der Phagocytose zugeschrieben worden.[5] Mit Rücksicht auf die eben hervorgehobene quantitative Gleichartigkeit der Verbreitung des Calcium-Ions ist die Anschauung berechtigt, daß jene Wirkung nicht bloß an dem Wasser der einen, 0,46 g Calcium-Ion in 1 kg enthaltende Quelle auftritt, die zu den betreffenden Versuchen gedient hatte, sondern, daß es sich hier um eine sehr vielen Mineralquellen gemeinsame Eigenschaft handeln muß.

[1] W. A. Miller, Poggendorffs Annalen der Physik 1864, 123, 669.
[2] E. Friedmann, Veröffentlichungen der Zentralstelle für Balneologie 1913, 2, 217.
[3] St. Meunier, Comptes rendus de l'académie des sciences 1886, 103, 1205. — Diese Angaben beziehen sich auf 1 l.
[4] Chemisches Zentralblatt 1898, 69, II, 1063.
[5] H. J. Hamburger und E. Hekma, Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles [2], 13, 379. — H. J. Hamburger, Biochemische Zeitschrift 1910, 26, 66. — H. Kionka, Balneologische Zeitung 1909, 20, Wissenschaftl.-techn. Teil, S. 69.

Im übrigen beginnt man neuerdings für einzelne Vertreter der an Calzium-Ion reicheren, d. h. der erdmuriatischen Quellen Anpreisungen zu verbreiten, in denen ihre Eignung zur „Calzium-Therapie“ bei Stoffwechselkrankheiten stark betont wird. Daß dabei Werte für den „Calziumchloridgehalt“ angegeben werden, die auf kristallwasserhaltiges Salz ($CaCl_2 + 6 H_2O$) bezogen sind, also leicht den Anschein eines rund doppelt zu hohen Gehaltes erwecken, darauf sei nur nebenbei hingewiesen.

Kurze Erwähnung verdient noch das Vorkommen des Calzium-Ions in Mutterlaugen. Ihre Bereitung durch starkes Eindampfen von Solquellen bringt es mit sich, daß hierbei — infolge des Überganges von Hydrokarbonat-Ion in Karbonat-Ion, und ferner infolge der starken Anreicherung des Sulfat-Ions — wesentliche Anteile des Calzium-Ions als Karbonat und Sulfat unlöslich ausgeschieden werden. War seine Äquivalent-Konzentration in dem als Ausgangsmaterial dienenden Salzwasser kleiner als die der genannten Anionen, so wird die Ausscheidung praktisch vollständig werden können, und die zurückbleibenden Mutterlaugen enthalten keine bestimmbaren Mengen mehr davon, wohl aber noch wesentliche Anteile des überschüssigen Sulfat-Ions. Beispiele hierfür bieten die Mutterlaugen von Hohensalza, Kissingen, Rothenfelde, Salzuflen und Schönebeck-Elmen.

War dagegen die Äquivalentkonzentration von Hydrokarbonat-Ion plus Sulfat-Ion im Salzwasser geringer als die des Calzium-Ions, so reichert sich der Überschuß an letzterem in der Mutterlauge an, so daß sie schließlich einen hohen Gehalt daran — und daneben meist noch eine sehr geringe Menge Sulfat-Ion — aufweist. Derartige Mutterlaugen (z. B. Bentlage, Bad Dürkheim, Königsborn, Kreuznach, Werl) enthalten in der Regel rund 1500 bis 2500 Milligramm-Ion Calzium-Ion (60 bis 100 g) neben 1 bis 2 Milligramm-Ion Sulfat-Ion in 1 kg, diejenige von Bad Nauheim — gemäß der älteren Analyse von H. Will — sogar 3131 Milligramm-Ion (125,5 g) Calzium-Ion neben 64,3 Milligramm-Ion (6,18 g) Sulfat-Ion in 1 kg.

Die angegebenen Zahlen scheinen zunächst auf eine außerordentliche Überschreitung — in der Regel auf eine zehn- bis zwanzigfache, im Falle Nauheim sogar auf eine etwa 1100fache — des normalen Wertes des scheinbaren Löslichkeitsproduktes für $CaSO_4$ hinzudeuten. Für so hoch konzentrierte Lösungen, wie sie die Mutterlaugen darstellen, sind aber die scheinbaren Löslichkeitsprodukte wegen des sehr niedrigen Dissoziationsgrades auch nicht einmal mehr annähernd zutreffend. Zieht man nur den verhältnismäßig geringen, dissoziierten Anteil heran, so ergibt sich, daß das wahre Löslichkeitsprodukt der wirklich freien Calzium- und Sulfat-Ionen in den Grenzen liegt, die für natriumchlorid-haltige Lösungen auch sonst zutreffen. Eine — unerklärte — Ausnahme in dieser Beziehung bietet nur die Nauheimer Mutterlauge gemäß der oben wiedergegebenen Analyse. Sie wurde bei neueren Untersuchungen nicht mehr beobachtet: W. Sonne[1]) fand vielmehr zwar wiederum 3096 Milligramm-Ion (124,2 g) Calzium-Ion, aber nur 1,466 Milligramm-Ion (0,1407) Sulfat-Ion in 1 kg.

Der Calzium-Ion-Gehalt der Mineralwässer steht in naher Beziehung zu ihrer Sinterbildung. Weiter unten haben wir die Gleichgewichte noch näher zu erörtern, die zwischen den Konzentrationen des Kohlendioxyds bzw. der freien Kohlensäure und den Ionen dieser letzteren in wässriger Lösung obwalten und ihren Ausdruck in der zuvor (S. 219) schon benutzten Formel

$$[HCO_3']^2 = 5000\,[CO_3''] \cdot [CO_2 + H_2CO_3] \qquad \text{(mg-Ion/Liter)}$$

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie 1911, 72, 288.

finden. Hier sei nur auf eine für die vorliegende Frage bedeutsame Folgerung aus dieser Gesetzmäßigkeit hingewiesen. Wird in einem gegebenen System der Faktor $[CO_2 + H_2CO_3]$ verkleinert, dann muß notwendig zugleich der Faktor $[CO_3'']$ anwachsen und die Größe $[HCO_3']^2$ kleiner werden; d. h. sobald aus einer Hydrokarbonatlösung das freie Kohlendioxyd entweicht, geht Hydrokarbonat-Ion in steigendem Maße und schließlich praktisch vollständig in Karbonation über. Ist in einer solchen Lösung Calcium-Ion zugegen, so muß, so wie das Löslichkeitsprodukt des Calciumkarbonats infolge der wachsenden CO_3''-Konzentration überschritten wird, diese Verbindung aus der Lösung ausfallen. Es ist eine einfache Folge solcher Vorgänge, daß Mineralquellen, die an der freien Oberfläche ihres Quellenspiegels oder ihrer Fortleitungskanäle Kohlendioxyd durch Evasion — d. h. gewissermaßen durch Abdunsten — an die freie Atmosphäre verlieren, einen Quellensinter absetzen, der vorwiegend aus Calciumkarbonat besteht, daneben aber natürlich auch noch andere unlöslich werdende Karbonate und andere Stoffe enthält, vor allem sehr häufig Ferrihydroxyd und sonstige Ferriverbindungen.[1])

Selbstverständlich ist es für den schließlichen Effekt — d. i. den Absatz eines Kalksinters — völlig gleichgültig, ob die ihn verursachende Verminderung des Kohlendioxydgehaltes durch den eben besprochenen rein physikalischen Vorgang der Evasion oder durch biologische Vorgänge veranlaßt wird. Solche der letzteren Art brachte F. Cohn[2]) vor Jahren in ursächlichen Zusammenhang mit der Bildung des Karlsbader Sprudelsinters. Er ging von Wahrnehmungen aus, die er an einem in das Teplflußbett abfließenden Ablauf des Sprudels gemacht und bei denen er beobachtet hatte, daß die Sinterbildung auf dem Granitpflaster des Flußbettes an das Vorkommen smaragdgrüner oder schwarzgrüner Schizophytenvegetationen geknüpft war. Diese Lebewesen — im wesentlichen Leptothrix und Oscillarien, darunter vor allem eine von Cohn neu aufgefundene Form, Mastigocladus laminosus — stellen sich an dem Teil des Sprudelablaufs ein, an dem seine Temperatur unter 54° fällt; oberhalb 54° sind sie nicht existenzfähig. Untersucht man die Schizophytenpolster, so bemerkt man, daß sie sich beim Pressen sandig anfühlen, und zwischen ihren Fäden zahlreiche Aragonitkristalle (d. i. Calziumkarbonat) enthalten. Cohn stellt sich vor, daß die grünen Pflanzen das von ihnen für den Assimilationsvorgang benötigte Kohlendioxyd dem Wasser entziehen und daß infolgedessen Calziumkarbonat zunächst sandig ausgeschieden und schließlich zu festen Sinterüberzügen auf den Granitplatten verkittet wird. Spätere Untersuchungen F. Cohns[3]) überzeugten ihn davon, daß auch die Entstehung des Travertins an den Wasserfällen von Tivoli ursprünglich durch eine derartige Mitwirkung von Oszillarien und hier auch von Moosen herbeigeführt wurde. Freilich gibt das Pflanzenleben nur den ersten Anlaß zur Ausscheidung des Calziumkarbonats; der weitere Verlauf der Travertinbildung scheint dann unabhängig von den Lebensvorgängen vor sich zu gehen. Cohn beobachtete, daß die Moos-Einkrustungen in lockere, traubig-schuppige Kalksinter, und diese wieder in dichten Travertin übergehen, daß also die ursprünglich weiten Poren der Absätze sich fortdauernd mit kristallinischer Masse ausfüllen, etwa wie

[1]) In zahlreichen Fällen überwiegen die Ferriverbindungen wesentlich über das Calciumkarbonat, in anderen Fällen sind die Sinter sehr reich an Kieselsäure oder an Silikatrest. Von Quellenabsätzen dieser beiden Arten sprechen wir weiter unten.

[2]) Abhandlungen der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. Abteilung für Naturwissenschaften und Medizin 1862, Heft II, S. 35.

[3]) Neues Jahrbuch für Mineralogie 1864, S. 580.

ein Kristallkeim in der Mutterlauge weiter wächst. Schließlich hat auch A. Rothpletz[1]) gewisse Kalksteinablagerungen, die Oolithe des großen Salzsees (Utah) sowie der Westküste der Sinaihalbinsel, „unzweifelhaft" — wie er schreibt — als Produkt kalkabsondernder Spaltalgen erkannt.

Der Travertin und jene Oolithe sind nicht eigentliche Mineralquellenabsätze — ersterer stammt aus Süßwasser, letztere sind marine Gebilde —; aber auch an typischen Mineralquellen liegen weitere Beobachtungen vor, die geeignet sind, Cohns Anschauungen zu stützen. Schon vor ihm hatten R. Ludwig und G. Theobald[2]) über Verhältnisse bei der Ablagerung von Sinter in einem 696 m langen Solgraben berichtet, durch den damals das Wasser des Nauheimer Solsprudels nach einem Behälter des Gradierwerkes geleitet wurde. Auch dort stand der Kohlendioxydverlust des Wassers und damit die Ausscheidung des Kalksinters in sichtlicher Beziehung zu der assimilierenden Tätigkeit von Algen der Geschlechter Microhalca und Vaucheria, neben denen noch Leptothrix und Diatomeen vorkommen.

Die Mitwirkung derartiger Lebensvorgänge bei der Sinterbildung darf demnach als erwiesen gelten. Ob ihr aber mehr als eine örtlich beschränkte Rolle zuerkannt werden muß, oder ob nicht dem zuerst erwähnten rein physikalischen Vorgang die größere Bedeutung zukommt, ist noch unentschieden. Für den Karlsbader Sprudel hat übrigens J. Knett[3]) dargetan, daß die überwiegenden Sintermengen in Thermalwasserabflußgebieten abgelagert werden, in denen eine Wasserwärme von 50 bis 70° herrscht, also unter Temperaturbedingungen, unter denen die von Cohn im Teplbett beobachteten Schizophyten gar nicht existieren können.

Die Kalksinter sind teils nur feinerdige, teils fest zusammengefügte dichte oder auch poröse, blasige, schwammige, Pflanzen und Konchylienreste einkrustende (Kalktuff, Travertin) Massen, teils konzentrisch schalige Konkretionen (Erbsenstein) und endlich marmorharte kristallinisch gefügte und gebänderte (Sprudelstein) Ablagerungen. Der nähere physikalische Zustand, in dem sich Calziumkarbonat in ihnen findet, hängt von den Begleitumständen ihrer Bildung, insbesondere von der obwaltenden Temperatur ab. Im allgemeinen scheidet sich nach G. Rose[4]) aus Calziumhydrokarbonatlösungen das Calziumkarbonat bei 30° und darunter als Kalkspat, bei 90° und darüber als Aragonit aus; bei zwischenliegenden Temperaturen kristallisieren beide Formen nebeneinander aus. Doch liefern sehr verdünnte Lösungen auch bei gewöhnlicher Temperatur Aragonitkristalle. Daß ferner die Lösungsgenossen des Calziumhydrokarbonats von Einfluß auf die Beschaffenheit des sich abscheidenden Calziumkarbonates sind, lehrten zuerst Versuche von H. Credner[5]), denen zufolge die Gegenwart von Strontium- oder Blei- oder Sulfat-Ion gleichfalls Aragonitbildung bei gewöhnlicher Temperatur fördert. Besonders eingehend studierte H. Vater[6]) derartige Einflüsse der Lösungsgenossen; seine Untersuchungen führten in einzelnen Punkten zu Ergebnissen, die von denen Roses und Credners abweichen. Im übrigen bemerken wir, daß einige Autoren in gewissen Kalksintern noch andere heteromorphe Abarten des Calziumkarbonats

[1]) Botanisches Zentralblatt 1892, 51, 265.

[2]) Poggendorffs Annalen der Physik 1852, 87, 91, 143.

[3]) Festschrift zur 74. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Karlsbad 1902. Gewidmet von der Stadt Karlsbad. S. 35.

[4]) Poggendorffs Annalen der Physik 1837, 42, 353; 1860, 111, 156; 1861, 112, 49, 56.

[5]) Journal für praktische Chemie 1870, [N. F.] 2, 298.

[6]) Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie 1893, 21, 433; 1894, 22, 209; 1895, 24, 366, 378; 1897, 27, 477; 1899, 30, 295, 485; 31, 538.

als die altbekannten beiden, Kalkspat und Aragonit, entdeckt zu haben glaubten, so A. Lacroix[1]) im Erbsenstein von Karlsbad und von Hammam-Meskutin (Konstantine, Algier) den von ihm sogenannten Ktypeit und A. Kelly[2]) in vielen Sintern, darunter gleichfalls im Karlsbader Erbsenstein, den Konchit. Untersuchungen von H. Vater[3]) lassen aber als ziemlich wahrscheinlich erkennen, daß Ktypeit kein selbständiges Mineral, sondern lediglich ein porenreicher Aragonit ist, und daß auch Konchit nichts anderes als eine faserige oder sonstwie undeutlich kristallisierte Ausbildungsweise von Aragonit ist.

Über die Stoffe, die in Kalksintern außer Calciumkarbonat noch enthalten sind, unterrichten außer den weiter unten (S. 250) wiedergegebenen Analysen eines Emser Kalksinters und der Sinter des Wiesbadener Kochbrunnens u. a. noch Ragskys Analyse des Karlsbader Sprudelsteins[4]), die im Deutschen Bäderbuche[5]) abgedruckte Analyse des Sinters der Pyrmonter Hauptquelle und Ed. Hoffmanns[6]) Analysen der Baden-Badener Quellsinter.

Die Menge des gebildeten Sinters schwankt außerordentlich je nach der Ergiebigkeit der Quellen, nach ihren Abflußverhältnissen und nach ihrer chemischen Beschaffenheit; sie nimmt mit steigendem Gehalt an Calcium-Ion und Hydrokarbonat-Ion zu, mit steigendem Gehalt an freiem Kohlendioxyd ab. Dementsprechend ist sie von Ort zu Ort verschieden. Wir treffen an sehr vielen Quellen gar keine oder nur wenige Zentimeter starke Calciumkarbonat-Absätze an und kennen andernorts sehr mächtige Ablagerungen wie z. B. den 10 bis 20 m mächtigen Kalktuff von Stuttgart-Cannstatt oder den mehr als 100 m mächtigen Travertin von Tivoli.

Andere schwer lösliche Calciumverbindungen, insbesondere Calciumsulfat (Gips), scheinen nur sehr selten als vorwiegender Sinterbestandteil vorzukommen. Man könnte wohl erwarten, daß sulfatische Quellen infolge Wasserverdunstung in gleicher Weise Gips abzusetzen vermögen, wie das gewisse Solen auf den Reisigwänden der Gradierhäuser in Gestalt von Dornstein tun. In der Tat kennen wir entsprechende natürliche Gebilde in den Gipsstalaktiten, die sich in manchen Höhlen (z. B. Baumannshöhle und Hermannshöhle bei Rübeland) aus herabtropfenden Sickerwässern ausscheiden. Das sind zunächst Wässer, die jedenfalls nicht zu denen gehören, die uns hier vorwiegend beschäftigen. Überdies ist ihnen gegenüber bei den frei abfließenden Quellen die Verdunstung soviel geringer als unter den in Gipshöhlen und auf Gradierhäusern herrschenden Bedingungen, daß sogar bei solchen Mineralquellen, deren gelöste feste Stoffe überragend aus Calcium-Ion und Sulfat-Ion sich zusammensetzen, die Absätze fast gipsfrei sind. Beispielsweise enthält der Quellenabsatz der sulfatischen Therme von Weißenburg im Kanton Bern[7]) als Hauptbestandteile Calciumkarbonat und Kieselsäure, und nur 0,183% Sulfatrest, während das Wasser der Quelle selbst, bei insgesamt 1,440 g gelösten festen Stoffen 0,9407 g Sulfat-Ion und 0,2960 g Calcium-Ion, aber nur 0,09269 g Karbonat-Ion, und 0,00411 g meta-Kieselsäure in 1 kg enthält. Immerhin scheinen hie und da Gipssinter vereinzelt beobachtet worden zu sein. Ihr Auftreten ist z. B. in

[1]) Comptes rendus de l'académie des sciences 1898, **126**, 602.

[2]) Sitzungsberichte der math.-phys. Klasse der k. bayr. Akademie der Wissenschaften zu München 1900, **30**, 187.

[3]) Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie 1902, **35**, 149.

[4]) Festschrift zur 74. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Karlsbad 1902, gewidmet von der Stadt Karlsbad. S. 35.

[5]) Deutsches Bäderbuch 1907, S. 357.

[6]) Zeitschrift für Balneologie 1908/09, **1**, 339.

[7]) Stierlin, Journal für praktische Chemie 1876 [N. F.] **14**, 257.

dem älteren Schrifttum über die Quellen von Baden bei Wien und von Leukerbad erwähnt[1], und in neuerer Zeit analysierte E. Willm[2] einen Schlammabsatz der Source des roches, einer sulfatischen Schwefelwasserstoffquelle zu Montbrun les bains (Drôme), der neben 4,6% Schwefel und 39,3% Sand auch 25,0% Calciumsulfat enthielt.

Strontium- und Baryum-Ion[3] sind verhältnismäßig häufig, letzteres aber nur in recht geringen Mengen in Mineralquellen aufgefunden worden. Daß in der Regel nur niedrige Gehalte an ihnen vorkommen, hängt damit zusammen, daß ihr Löslichkeitsprodukt mit einem so weit verbreiteten Bestandteil wie Sulfat-Ion sehr klein ist, daß also neben irgend erheblichen Mengen Sulfat-Ion nur sehr wenig Strontium- und Baryum-Ion gelöst sein kann.

Die wahren Löslichkeitsprodukte für $[Sr^{\cdot\cdot}] . [SO_4'']$ und $[Ba^{\cdot\cdot}] . [SO_4'']$ sind auf S. 206 mitgeteilt; die Werte für die scheinbaren Löslichkeitsprodukte sind nicht wesentlich davon verschieden, sie betragen 0,4 bzw. 0,0001. Das heißt: neben 1 Milligramm-Ion Sulfat-Ion ist im allgemeinen nicht mehr als 0,4 Milligramm-Ion Strontium-Ion und 0,0001 Milligramm-Ion Baryum-Ion, neben 5 Milligramm-Ion Sulfat-Ion nicht mehr als 0,08 Milligramm-Ion Strontium-Ion und 0,00002 Milligramm-Ion Baryum-Ion beständig. Deshalb sehen wir in den meisten Mineralwässern in 1 kg nur wenige Milligramme Strontium-Ion und nur Milligramm-Bruchteile Baryum-Ion auftreten.

Eine Ausnahme von dieser Regel bilden viele muriatische Quellen. Offenbar wirkt die Gegenwart größerer Mengen von Chlor- und Natrium-Ion erhöhend auf die in Betracht kommenden Löslichkeitsprodukte ein. Für das Produkt $[Ba^{\cdot\cdot}] . [SO_4'']$ lassen sich in dieser Beziehung einige quantitative Schlüsse aus Beobachtungen ziehen, die G. Lattermann[4] über die Fällbarkeit von Baryumsulfat aus dem Wasser der später noch zu erwähnenden Lautenthaler Solquelle anstellte. Die Versuche beziehen sich auf Zimmertemperatur; wir leiten aus ihnen die folgenden Werte ab:

	Die mit Baryumsulfat gesättigte Solwassermischung enthielt: Milligramm-Ion in 1 Liter	
	Mischung I	Mischung II
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	1869	555
Baryum-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0,52	0,36
Chlor-Ion (Cl')	1327	695
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,24	0,22
Scheinbares Löslichkeitsprodukt $[Ba^{\cdot\cdot}] . [SO_4'']$	0,12	0,08

Gleichartige Erhöhungen sind auch für die Löslichkeit des Strontiumsulfats in Natriumchloridlösungen nachgewiesen; quantitative Bestimmungen, die J. Wolfman[5] hierüber ausgeführt hat, sind leider zu schwer zugänglich, um nicht zur

[1] B. M. Lersch, Hydrochemie 1864, S. 395.

[2] E. Jacquot und E. Willm, Les eaux minérales de la France 1894, S. 298.

[3] Chemisch-geologische Betrachtungen über das Vorkommen von Baryum-Ion in Mineralquellen liegen von R. Delkeskamp vor. Vgl. Notizblatt des Vereins für Erdkunde zu Darmstadt 1900, 4. Folge, Heft 21, S. 81; Zeitschrift für praktische Geologie 1902, **10**, Aprilheft.

[4] Jahrbuch der kgl. preuß. geologischen Landesanstalt 1888, S. 275.

[5] Österreichisch-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft 1896, **25**, 966.

Verfügung stehender Stelle veröffentlicht, so daß wir auf ihre Wiedergabe hier verzichten müssen.

Im Gefolge dieser Löslichkeitserhöhungen sehen wir in muriatischen Wässern den Gehalt an Baryum-Ion, trotz Gegenwart merklicher Mengen von Sulfat-Ion bis zu ganzen Milligrammen in 1 kg ansteigen, und z. B. in der Homburger Kaiserin Auguste-Viktoriaquelle 0,00107 g, im Namedyer Irrebsprudel 0,00198 g, in der Bentlager Bohrlochsole 0,00720 g in 1 kg erreichen. Und in gleichem Sinne steigt in derartigen Quellen der Gehalt an Strontium-Ion nicht selten auf 20—40 Milligramm in 1 kg und erreicht z. B. in der Sole zu Westernkotten 0,0620 g, in der Werriesquelle zu Hamm 0,0645 g, in der Viktoria-Solquelle zu Kolberg 0,0670 g, in der Solquelle zu Liesborn 0,0853 g in 1 kg und in der Solquelle von Salsomaggiore 0,595 g in 1 l.

Noch höher steigen die Baryum-Ion-Mengen in den Quellen, die fast vollständig oder ganz vollständig frei von Sulfat-Ion sind, für die also die beschränkende Wirkung dieses Bestandteils außer Betracht bleibt. Beispiele hierfür bieten zunächst die alkalisch-muriatischen Quellen von Iwonicz (0,013—0,016 g $Ba^{\cdot\cdot}$ in 1 kg) und die alkalisch-muriatischen Säuerlinge von Luhatschowitz (bis zu 0,0117 g $Ba^{\cdot\cdot}$ in 1 kg). Fälle noch höheren Baryum-Ion-Gehaltes in muriatischen Quellen, darunter die seit langem in diesem Sinne bekannte Kreuznacher Elisabethquelle[1], stellen wir in folgender Tafel zusammen und fügen die gleichzeitig auftretende Sulfat-Ion-Konzentration hinzu. Der letzte Stab der Tafel zeigt, daß das Produkt der Konzentrationen $[Ba^{\cdot\cdot}][SO_4'']$ sich etwa in den Grenzen hält, die wir auf S. 228 für die Größenordnung

Baryum-Ion-Gehalte einiger muriatischer Quellen.

	Baryum-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)		Sulfat-Ion (SO_4'')	Produkt der Konzentrationen $[Ba^{\cdot\cdot}].[SO_4'']$
	g in 1 kg	Milligramm-Ion in 1 kg		
Zwickau, Bohrlochquelle[2]	0,0225	0,164	0	0
Árva Pólhora (Ungarn), Solquelle[3]	0,0246	0,179	0,382	0,068
Shotleybridge (bei Durham), Kochsalzquelle[4]	0,0375	0,273	0	0
Kreuznach, Elisabethquelle	0,0426	0,310	0	0
Harrogate, Kaiser-Stahlquelle[5]	0,0506	0,368	0,014	0,05
Karlsdorf (Galizien), Stanislawsquelle[6]	0,0515	0,375	0,547	0,21
Medard a. Glan, Medardusquelle	0,0520	0,379	0	0
Recklinghausen, Grafquelle[7]	0,0535	0,389	0	0
Kreuznach, Viktoriaquelle	0,0588	0,428	0	0
Harrogate, Alte Schwefelquelle[5]	0,0614	0,446	0	0
Piacenza (Piacenza), Solquelle[8]	0,074	0,54	0,034	0,018
Harrogate, Montpellierquelle[5]	0,0877	0,639	0	0

[1] Bereits G. Bauer — Annalen der Struveschen Brunnenanstalten 1841, 1, 34 — fand 1838 darin 0,027 g Baryum-Ion in 1 kg.

[2] G. Kersten, Journal für praktische Chemie 1845, 35, 226. — Das Mineralwasser entströmte einem Bohrloche nach Durchsinkung des ersten Kohlenflötzes im Zwickauer Steinkohlengebirge.

[3] W. Kalman und M. Gläser, Chemisches Zentralblatt 1899, 70, II, 76.

[4] H. Tolle, Chemisches Zentralblatt 1888, 59, 416.

[5] T. E. Thorpe, Journal of the chemical society 1881, 39, 497.

[6] von Dzierzgowski-Wasowicz und J. Horowitz, Chemisches Zentralblatt 1899, 70, II, 401.

[7] G. Bischof, Schmidts Jahrbücher der gesamten Medizin 1859, 102, 358.

[8] Menozzi und Grimaldi, Chemikerzeitung 1901, 25, 438.

des scheinbaren Löslichkeitsproduktes auf Grund von Lattermanns Versuchen feststellten.

Noch viel höhere Gehalte als die vorstehenden, neben gleichfalls sehr hohen Gehalten an Strontium-Ion, werden wir sogleich in anderem Zusammenhange erwähnen.

Man darf nicht glauben, ein solch reichlicheres Auftreten von Strontium- und Baryum-Ion sei eine allgemeine Eigenschaft der muriatischen Wässer oder auch nur der konzentrierteren unter ihnen, d. h. der Solquellen. Vielmehr handelt es sich um lokale Erscheinungen, die offenbar an ganz bestimmte geologische Vorbedingungen geknüpft sind. Ein auffälliges Beispiel hierfür ist das folgende, das uns gleichzeitig die baryum- und strontiumreichsten Mineralquellen kennen lehrt.

Der Südrand des Münsterschen Kreidebeckens ist dort, wo die dem Cenoman (der mittleren Kreideformation) angehörenden Schichten des Essener Grünsandes und des Plänermergels diskordant auf den Schichten der produktiven Steinkohlenformation auflagern, in einer ununterbrochenen, etwa von Salzkotten bis Mülheim a. d. Ruhr und Oberhausen sich erstreckenden Linie mit Solquellen besetzt.[1] Diese Solquellen setzen größtenteils in der Kreideformation auf, sind zum Teil aber auch in der Steinkohlenformation erschlossen. Huyssen meint, daß diese letzteren salzigen Wässer aus der Kreide in das Steinkohlengebirge durch Klüfte niedergefallen sind, ihren Salzgehalt also gleichfalls dem Cenoman verdanken. Während aber die in der Kreide entspringenden Wässer ausnahmslos einen merklichen Gehalt an Sulfat-Ion und keine ungewöhnlichen Mengen an Baryum-Ion, sowie, wenn auch zuweilen nicht gerade geringe, so doch keinesfalls größere Mengen an Strontium-Ion enthalten — man vergleiche die von Huyssen zusammengestellten zahlreichen Analysen, sowie die Angaben des deutschen Bäderbuches über die Solen von Westernkotten, Sassendorf, Werl und Königsborn —, zeichnen sich die im Steinkohlengebirge erschlossenen und als Zechenwässer geförderten Solen nicht selten durch den völligen Mangel an Sulfat-Ion und durch einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Baryum- sowie an Strontium-Ion aus. Wir führen als Beispiele Angaben über den Gehalt der Solen von Raffelberg und Eickel-Wanne, sowie einer Anzahl von J. König[2]) analysierter Steinkohlen-

	Gesamtmenge der gelösten festen Stoffe	Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$)	Baryum-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	Chlor-Ion (Cl')
	Gramm in 1 Liter				
Raffelberg (Mülheim a. d. Ruhr)[3])	171,2	54,99	0,110	1,297	112,1
Eickel-Wanne[3])	109,7	35,19	0,246	0,427	64,88
Steinkohlengrubenwässer	72,23	22,01	0,503	0,256	43,61
	32,94	11,10	0,163	0,918	19,82
	101,4	33,03	0,416	0,692	62,60
	99,69	32,4	0,383	0,888	60,8
	93,77	31,3	0,420	0,812	57,0
	88,06	29,7	0,383	0,784	53,4
	47,37	15,1	0,275	0,126	29,0

[1]) G. Huyssen, Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft 1855, 7, 17 u. 567.

[2]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1894, 7, 398. — Ferner J. König, Die Verunreinigung der Gewässer. 2. Aufl. 1899, 2, 422.

[3]) Die Angaben dieser beiden Analysen beziehen sich auf g in 1 kg.

grubenwässer von Herne, Recklinghausen, Gladbach und aus der Gegend von Brilon an.

Natürlich sind auch noch in anderen geologischen Horizonten als in denen der westfälischen Steinkohlenformation die Bedingungen zur Entstehung strontium- und baryumreicher Solquellen gegeben. So beschrieb Ph. Bedson[1]) eine als Grubenwasser in der Redheugh-Grube in der Grafschaft Durham auftretende Sole mit 0,105 g Baryum-Ion in 1 kg, und J. White[2]) eine artesische Solquelle zu Ilkestone in Derbyshire mit 0,27 g in 1 kg. Ferner ist die Lautenthaler Solquelle[3]) zu nennen, die auf der 13. Strecke der Grube „Güte des Herrn" zu Lautenthal im Harz 370 m unter Tage im Leopolder Gange entspringt. Ihre Zusammensetzung ist:

Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,240 g in 1 kg
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	25,86
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	3,658
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0,497
Baryum-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0,210
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	1,115
Chlor-Ion (Cl')	52,74
	84,32 g in 1 kg.

Am Hauptquellenorte setzt dieses Wasser, herabtropfend und herabrieselnd, Stalaktiten ab, die aus Baryumsulfat mit 8—12 % Strontiumsulfat bestehen; ein Beweis dafür, daß die Quelle, obwohl die chemische Analyse nichts davon nachzuweisen vermochte, dennoch geringe Mengen von Sulfat-Ion enthält. Später nimmt die abfließende Sole in der Grube, auf dem Wege zum Schacht, an verschiedenen Stellen Grubenwässer auf, die ihr aus Klüften oder höher gelegenen Bauen zusitzen. Durch den nicht unbeträchtlichen Sulfat-Ion-Gehalt dieser Wässer wird Baryumsulfat- und etwas Strontiumsulfat ausgefällt; doch erfolgt die Ausscheidung so langsam, daß die Niederschläge sich teilweise erst in den Röhrensätzen der Pumpe, die das Wasser vom Schachtsumpf bis zur Höhe des Sachsenstollens hebt, als kristallinische Inkrustationen ansetzen. Letztere enthalten 94,3 % Baryumsulfat und 1,6 % Strontiumsulfat; sie sind hornsteinähnlich, von unebenem splittrigem Bruch und von ausgeprägt konzentrisch-schaligem Bau.

Für all diese praktisch sulfatfreien, an Baryum- und Strontium-Ion verhältnismäßig reichen Quellen muß in chemisch-geologischer Beziehung wohl angenommen werden, daß nicht etwa ihre Freiheit von Sulfat-Ion die Ursache des erhöhten Gehaltes an den genannten Kationen, sondern umgekehrt die Folge davon ist, d. h. daß bei ihrer Bildung so reichliche Gelegenheit zur Aufnahme von Baryum- und Strontium-Ion gegeben war, daß ursprünglich in dem Wasser vorhandenes Sulfat-Ion praktisch vollständig ausgefällt wurde.

Wir haben bisher ausschließlich die Beziehungen des Strontium- und Baryum-Ions zum Sulfat-Ion unserer Darstellung zugrunde gelegt, weil sie — sofern überhaupt Sulfat-Ion zugegen ist — praktisch allein entscheidend für die Konzentration sind. Bei jenen Wässern aber, von denen wir zuletzt handelten und die keinen nachweisbaren Sulfat-Ion-Gehalt mehr besitzen, kommen als zweiter die Zusammensetzung regelnder Hauptpunkt die Löslichkeitsprodukte der Hydrokarbonate in Betracht.

---

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1888, 1, 24.
[2]) The Analyst 1899, 24, 67.
[3]) G. Lattermann, Jahrbuch der königl. preuß. geologischen Landesanstalt 1888, S. 259.

Für diese gelten Betrachtungen völlig gleicher Art wie die, die wir oben (S. 219) für Calciumhydrokarbonat anstellten, d. h. die Löslichkeitsprodukte des Baryumhydrokarbonats und Strontiumhydrokarbonats sind nicht unbedingt konstant, sondern sie wachsen im geraden Verhältnis mit dem Kohlendioxyd-Sättigungsdruck der Lösung. Insbesondere ergibt sich — zum mindesten als empirischer Ausdruck der Tatsachen —, gemäß den Ableitungen von G. Bodländer[1]) für das wahre Löslichkeitsprodukt des Baryumhydrokarbonats bei 16° $[Ba^{\cdot\cdot}] \cdot [HCO_3']^2 = 1940\ p_{co_2}$ (Milligramm-Ion/Liter). Dem entspricht etwa ein scheinbares Löslichkeitsprodukt bei 16° $[Ba^{\cdot\cdot}]\ [HCO_3']^2 = 3050\ p_{co_2}$ (Milligramm-Ion/Liter).

Wir stellen auch hier wieder die Beziehungen bei drei verschiedenen Sättigungsdrucken zusammen, wie sie sich auf Grund der letzten Formel errechnen lassen.

Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	Höchstmöglicher Gehalt an Baryum-Ion $(Ba^{\cdot\cdot})$ bei 16°, bei einem Kohlendioxyd-Sättigungsdruck (in Atmosphär.) von		
	$p_{CO_2} = 0,1$	$p_{CO_2} = 0,5$	$p_{CO_2} = 1,0$
Milligramm-Ion in 1 Liter			
50	0,12	0,62	1,2
30	0,34	1,7	3,4
25	0,49	2,4	4,9
20	0,78	3,9	7,8
10	3,1	15	31
5	12	61	122

Vergleicht man diese Werte mit denjenigen, die bei sulfatfreien und verhältnismäßig baryumreichen Wässern gefunden wurden, so ergibt sich, daß dieselben, soweit sie Hydrokarbonat-Ion enthalten, in der Regel noch nicht in Beziehung auf Baryumhydrokarbonat gesättigt sind, daß sie also in der Lage gewesen wären, noch mehr Baryum-Ion aufzunehmen, sofern sich ihnen die Gelegenheit dazu geboten hätte. Das gilt erst recht für die Wässer, die auch von Hydrokarbonat-Ion praktisch frei sind; für sie wäre das Löslichkeitsprodukt des Baryumchlorids maßgebend, und das ist von so hoher Größenordnung, daß es auch entfernt nicht in irgend einem Falle erreicht wird.

All diese Sätze sind zweifellos auch mit Beziehung auf Strontium-Ion richtig; doch lassen sich für dieses die entsprechenden Betrachtungen nicht zahlenmäßig durchführen, weil ausreichende experimentelle Ermittlungen zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes des Strontiumhydrokarbonats noch fehlen.

Gesetzmäßigkeiten über das Zusammenvorkommen des Baryum- und Strontium-Ions ließen sich bisher nicht erkennen. Bald treten beide nebeneinander auf, wobei einmal das eine, das andere Mal das andere überwiegt, bald treten sie auch einzeln auf. Im allgemeinen scheint Strontium-Ion in den Mineralquellen das reichlicher verbreitete von beiden zu sein, trotzdem ihm in den Schichten der Erdrinde sichtlich geringere Verbreitung zukommt als dem Baryum-Ion. Das hängt offenbar mit dem höheren Wert für das Löslichkeitsprodukt seines Sulfats zusammen, der ihm in Sulfat-Ion-reicher Lösung eine leichtere Beständigkeit ermöglicht.

In Beziehung auf die Anreicherung des Baryum- und Strontium-Ions in Mutterlaugen muß theoretisch ähnliches erwartet werden, wie wir es oben (S. 224)

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie 1900, 35, 27.

für Calzium-Ion darlegten. Doch ist bis jetzt Baryum-Ion nach unserer Kenntnis in Mutterlaugen noch nicht aufgefunden; Strontium-Ion ist in den Mutterlaugen von Bad Dürkheim, Münster a. St. („Kreuznacher" Mutterlauge), Theodorshall bei Kreuznach, Bad Nauheim und Bentlage in Mengen von 3,4—6,3 g in 1 kg — teils neben kleineren, teils auch neben erheblichen Mengen Sulfat-Ion — ermittelt worden.

Die Beteiligung des Strontium- und Baryum-Ions an der *Sinterbildung* lassen die weiter unten (S. 250) folgenden Analysen der Emser Quellenabsätze erkennen.

Magnesium-Ion ist ein charakteristischer Bestandteil der erdigen Quellen, der erdmuriatischen Quellen und der echten Bitterquellen, fehlt aber auch in den nicht zu diesen Gruppen gehörenden Wässern kaum jemals. Ehe wir sein Vorkommen nach Art und Menge näher besprechen, müssen wir die Ergebnisse einiger neuerer Überlegungen wenigstens kurz hier vorlegen, über die *L. Grünhut* ausführlicher demnächst an anderer Stelle berichten wird, und die zu vielleicht nicht unwichtigen Schlüssen über den *Zustand des Magnesiums in den Mineralquellen* führen.

Diese Überlegungen knüpfen an gewisse naheliegende Voraussetzungen über den Zustand der gesättigten wäßrigen Lösung des Magnesiumkarbonats an; sie zeigen sodann, daß die darauf aufzubauenden theoretischen Schlüsse durch die experimentellen Tatsachen nicht bestätigt werden und folgern daraus, daß jene ersten Voraussetzungen *nicht* zutreffen können.

Eine bei 12° gesättigte Magnesiumkarbonatlösung, mit $MgCO_3 . 3 H_2O$ als Bodenkörper, enthält davon 9,7 Millimol in 1 Liter. Das gelöste Salz wird durch elektrolytische Dissoziation (deren Betrag zu $\alpha = 0,90$ veranschlagt werden darf) in die Ionen $Mg^{\cdot\cdot}$ und CO_3'' zerfallen; ferner wäre Hydrolyse (vgl. S. 149) des Karbonations nach $CO_3'' + H_2O = HCO_3' + OH'$ zu erwarten, deren normaler Betrag zu 8,2 % berechnet werden kann. Demnach wäre für die gesättigte Lösung folgende Zusammensetzung vorauszusehen:

$MgCO_3$	1,0	Millimol in 1 l
$Mg^{\cdot\cdot}$	8,7	Milligramm-Ion in 1 l
CO_3''	8,0	
HCO_3'	0,71	
OH'	0,71	

In einer derartigen Lösung wäre das Produkt aus der Magnesium-Ion-Konzentration und dem Quadrate der Hydroxyl-Ionen-Konzentration $[Mg^{\cdot\cdot}] . [OH']^2 = 8,7 \times 0,71^2 = 4,4$. Dieser Wert übersteigt das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds, das auf Grund der Konzentration einer gesättigten Lösung eben dieses Stoffes nur zu 0,0146 Milligramm-Ion/Liter ermittelt ist, um rund das 300fache. Damit ist bewiesen, daß eine Lösung, wie wir sie soeben zunächst annehmen mußten, *nicht bestehen kann*, und daß folglich die Dissoziations- und hydrolytischen Vorgänge bei der Auflösung des Magnesiumkarbonats nicht in der vorausgesetzten, sonst gewohnten Weise verlaufen. Ihr Ablauf muß vielmehr in der Weise abgeändert sein, daß entweder die Konzentration des Magnesium-Ions oder des Hydroxyl-Ions oder auch beider Ionen viel niedriger ausfällt, und damit in die Grenzen des betreffenden Löslichkeitsproduktes hineingerückt wird.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich für die Lösungen des Magnesiumhydrokarbonats anstellen. Es läßt sich theoretisch beweisen, daß bei einer Ionenspaltung nach

$$Mg(HCO_3)_2 \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + 2 HCO_3'$$

das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydrokarbonates $L_p\ Mg(HCO_3)_2$ in einer

gesetzmäßigen Beziehung zu demjenigen des Magnesiumhydroxydes $L_p\,Mg(OH)_2$ stehen muß, die so lautet:

$$L_p\,Mg(HCO_3)_2 = 4 \cdot 10^8 \,.\, L_p\,Mg(OH)_2 \,.\, p_{CO_2} \quad \text{(mg-Ion/Liter bei 12°)}$$

p_{CO_2} bedeutet den Sättigungsdruck der Lösung mit Kohlendioxyd. Setzt man in diese Formel den eben angegebenen Wert für $L_p\,Mg(OH)_2 = 0{,}0186$ ein, so findet man für das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydrokarbonats bei 12° den Betrag 58400 p_{CO_2}.

Berechnet man das Löslichkeitsprodukt andererseits auf dem von G. Bodländer[1] betretenen Wege aus den vorliegenden Bestimmungen über die Konzentration gesättigter Lösungen von Magnesiumhydrokarbonat unter der Voraussetzung, daß dieses im normalen Betrage in die Ionen $Mg^{\cdot\cdot} + 2\,HCO_3'$ gespalten sei, so findet man $297 \,.\, 10^6$: einen Wert, der 600mal so groß ist, als der soeben theoretisch vorausberechnete. Auch hier also eine Unstimmigkeit, die lehrt, daß jene Voraussetzung über die in der Lösung enthaltenen Ionen unzutreffend ist!

Alle diese Unstimmigkeiten sind in einfacher Weise nur durch die Annahme zu beseitigen, daß bei der Dissoziation des Magnesiumhydrokarbonats, die in zwei Stufen erfolgt:

$$1.\ (HCO_3)_2Mg \rightleftarrows (HCO_3 \,.\, Mg)^{\cdot} + HCO_3'$$

und

$$2.\ (HCO_3 \,.\, Mg)^{\cdot} \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + HCO_3'$$

der Vorgang im wesentlichen bei Erreichung der ersten Stufe stehen bleibt und nur zu einem sehr kleinen Betrage bis zur zweiten Stufe weiterschreitet. Eine Lösung von Magnesiumhydrokarbonat enthält demnach vorwiegend das komplexe Ion $(HCO_3 \,.\, Mg)^{\cdot}$ und Hydrokarbonat-Ion HCO_3', und daneben nur eine sehr geringe Menge des gewöhnlichen Magnesium-Ions $Mg^{\cdot\cdot}$. Fügt man einer solchen Lösung weitere Magnesium-Ionen hinzu, so werden auch diese sich mit den verfügbaren Hydrokarbonat-Ionen vereinigen, sie gewissermaßen „wegfangen", um mit ihnen zu komplexen Ionen zusammenzutreten. Das fordern, wie hier nicht näher gezeigt werden soll, die Bedingungen des chemischen Gleichgewichts. Dem gleichen Vorgang fallen auch in der gesättigten Lösung des Magnesiumkarbonats $MgCO_3$ die darin auftretenden HCO_3'-Ionen anheim, die sich zunächst als Folge der Hydrolyse einstellen, so daß wir uns endgültig diese Hydrolyse der Magnesiumkarbonatlösung nach dem Schema

$$Mg^{\cdot\cdot} + CO_3'' + H_2O \rightleftarrows HCO_3Mg^{\cdot} + OH'$$

verlaufend denken müssen und damit zugleich zu der Deutung gelangen, die auch für diese Lösung die erörterten Unstimmigkeiten beseitigt.

Sind nur genügend $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen zur Verfügung, so vermögen sie etwa vorhandene HCO_3'-Ionen praktisch vollständig wegzufangen; die Lösung enthält dann so gut wie gar kein Hydrokarbonat-Ion mehr. Ist aber die Millimol-Konzentration des Magnesiums größer als die Millimol-Konzentration des Hydrokarbonates, so bleibt der Überschuß natürlich unverändertich, also zweiwertiges $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion; in solcher Lösung sind komplexes Magnesium-Ion und gewöhnliches Magnesium-Ion nebeneinander zugegen.

Das alles gilt auch für Mineralquellen; völlig von Hydrokarbonaten freie enthalten nur wahres Magnesium-Ion, die anderen weisen — je nach dem Millimol-Verhältnis, in dem die analytisch gefundene „gebundene" Kohlensäure und das Magnesium stehen — entweder nur komplexes Ion oder aber komplexes neben wahrem Magnesium-Ion auf. Dafür zunächst einige Beispiele:

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie 1900, 35, 23.

	Wildungen Georg-Viktor-Quelle	Karlsbad Sprudel	Namedy Laach-Sprudel	Soden a. d. Werra Solquelle	Raffelberg Solquelle	Mergentheim Karlsquelle	Budapest Hunyadi-János
	Milligramm-Ion bzw. Millimol in 1 kg						
Analytisch gefundene Konzentration:							
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$) .	4,313	1,795	11,18	11,48	680,9	18,79	160,9
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	20,08	34,53	71,46	7,09	3,5	23,09	17,4
Rationelle Verteilung:							
Komplexes Magnesium-Ion ($HCO_3Mg^{\cdot}$) . . .	4,313	1,795	11,18	7,09	3,5	18,79	17,4
Gewöhnliches Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$) . . .	0	0	0	4,39	677,4	0	144,5
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	15,77	32,71	60,28	0	0	4,30	0

Vielleicht hätte es nicht einmal dieser Beispiele bedurft, um allgemein zu erkennen, wie die Verhältnisse in der Natur liegen! Die erdigen und alkalischen Quellen, die überwiegende Mehrzahl der Kochsalzquellen, sowie der salinischen und sulfatischen Bitterquellen enthalten lediglich komplexes Magnesium-Ion und nur einige Kochsalzquellen, darunter auch ausgesprochen erdmuriatische, sowie die echten Bitterquellen weisen das wahre Magnesium-Ion als wesentlichen Bestandteil auf. Wir glauben sogar, daß man hierin das eigentliche Merkmal der echten Bitterquellen zu erblicken hat, so daß man sie von diesem neu gewonnenen Standpunkt aus als solche zu definieren hätte, deren kennzeichnende Hauptbestandteile Sulfat-Ion und wahres Magnesium-Ion sind. Und es erscheint uns nicht unberechtigt, in dieser Gedankenreihe noch einen Schritt weiter zu gehen, und die hier erörterte Verschiedenheit in der chemischen Beschaffenheit zu jener anderen in Beziehung zu setzen, die in so auffälliger Weise zwischen der pharmakologischen Wirkung z. B. der erdigen Säuerlinge einerseits und der echten Bitterquellen andererseits besteht, für die doch das Sulfat-Ion und die hohe osmotische Konzentration der letzteren kaum als einzige Ursachen verantwortlich gemacht werden können. Die Entscheidung in solchen Fragen liegt nicht bei unserer Zuständigkeit; wir begnügen uns, sie hier angeregt zu haben, und weisen nur noch darauf hin, daß bei ihrer Bearbeitung auch der Wechsel der Reaktion innerhalb der Verdauungswege Berücksichtigung fordert, indem bei Eintritt saurer Reaktion im Magen das komplexe Ion zerfallen muß, um dann bei Hydrokarbonat-alkalischer Reaktion im Duodenum wieder hergestellt zu werden.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß Magnesium-Ion — außer mit Hydrokarbonat-Ion — auch mit anderen einwertigen Anionen in ähnlichem Betrage zu komplexen Ionen zusammenzutreten vermag. Für die Mineralwasserchemie würde in diesem Sinne vor allem ein Ion $ClMg^{\cdot}$ in Betracht kommen. Daß es in erheblicher Konzentration neben dem gewöhnlichen Magnesium-Ion sich einstellt und beständig ist, dafür lassen sich Beweise aus den vorliegenden experimentellen Grundlagen nicht entnehmen; ebensowenig aber gestatten sie den Gegenbeweis. Die Frage bleibt also offen. Leider läßt sich auch über das Verhalten der dem Magnesium-Ion chemisch

nahestehenden anderen Erdalkali-Ionen, insbesondere des Calzium-, Baryum- und Strontium-Ions nichts bestimmtes aussagen, auch schon darüber nicht, ob sie zur Komplexbildung mit Hydrokarbonat-Ion neigen. Überlegungen, wie wir sie für Magnesium-Ion hier anstellten, sind für sie nicht durchführbar, und es kann nur soviel gesagt werden, daß gewisse Tatsachen über die gesättigten Lösungen ihrer Karbonate für Calzium- und Baryum-Ion die reichliche Vereinigung mit Hydrokarbonatrest zu komplexen Ionen zwar nicht endgültig beweisen, aber doch immerhin als nicht unwahrscheinlich erkennen lassen.[1]) Für Strontium-Ion sind experimentelle Grundlagen, die auch nur ein solches Wahrscheinlichkeits-Urteil erlauben, überhaupt noch nicht beschafft.

Wir sprechen nunmehr von der Menge, in der Magnesium in den Mineralquellen vorkommt. Was zunächst das wahre Magnesium-Ion betrifft, so sind dessen Löslichkeitsprodukte mit Sulfat-Ion und Chlor-Ion von so hoher Größenordnung, daß um ihretwillen recht stattliche Konzentrationen zu erwarten wären. Und auch das Löslichkeitsprodukt des komplexen Ions $HCO_3 . Mg^{\cdot}$ mit Hydrokarbonat-Ion ist durchaus nicht gering. Es ist, gleich dem aller Hydrokarbonate, mit dem Sättigungsdruck des freien Kohlendioxyds veränderlich; wie Grünhut zeigen konnte, ist es der dritten Wurzel aus dem Quadrate des Sättigungsdruckes proportional, und bei einer Temperatur von 12° mag etwa gelten:

$$L_p\,[HCO_3Mg^{\cdot}][HCO_3'] = 38\,100 \,.\, p_s^{2/3} \qquad \text{(mg-Ion/Liter)}.$$

Das ist immerhin ein stattlicher Wert, der auch bei niedrigen Sättigungsdrucken noch recht beachtenswerte Konzentrationen zuließe. In der Tat enthält nach den experimentellen Ermittlungen von R. Engel[2]) eine bei einem Kohlendioxyd-Sättigungsdruck von 1 Atmosphäre bei 12° mit Magnesiumhydrokarbonat gesättigte wäßrige Lösung 315 Millimol dieser Verbindung in 1 Liter, eine bei 18° gesättigte 283 Millimol, und die zuletzt mitgeteilte Formel läßt erwarten, daß bei einem Sättigungsdruck von 0,1 Atmosphäre die Sättigungskonzentration immer noch etwa die Hälfte der zuletzt angegebenen Werte erreicht.

Hinter den Erwartungen, die man nach diesen Zahlen für die Zusammensetzung der Mineralquellen hegen dürfte, bleibt die Wirklichkeit weit zurück, insbesondere sind Säuerlinge — erdige wie alkalische —, die mehr als 10—12 Millimol komplexes Magnesium-Ion (entsprechend etwa 0,25—0,30 g Magnesium, Mg, in 1 kg) enthalten, außerordentlich selten. Meistens sind die Gehalte noch ganz erheblich niedriger und betragen häufig nur wenige Zentigramme; wesentlich über den zuvor angegebenen Betrag hinaus gehen sie nur in den erdig-salinischen Säuerlingen von Rohitsch-Sauerbrunnen mit 21,98 (Tempelquelle), 28,17 (Styriaquelle) und 29,30 (Donatiquelle) Millimol in 1 Liter, entsprechend 0,53—0,96 g Magnesium (Mg) in 1 kg. Aber auch das sind noch verschwindend kleine Werte gegenüber denen, die nach dem Löslichkeitsprodukt mit HCO_3' möglich erscheinen.

Dieses starke Zurückbleiben der Mineralwässer hinter dem zunächst zu erwartenden Sättigungszustande ist um so auffallender als die chemisch-geologischen Bedingungen der Aufnahme von Magnesiumverbindungen verhältnismäßig günstig sind. Sie sind nicht nur reichlich verbreitet in der Natur — die feste Erdrinde besteht nach F. W. Clarke schätzungsweise zu 2,27 % aus Magnesium —, sondern überdies zumeist in der verhältnismäßig leicht chemisch angreifbaren Form von Karbonaten, als Magnesit und Dolomit, dargeboten. Warum sie bei alledem nicht reichlicher in

[1]) Dieser Möglichkeit trugen wir auf S. 221 entsprechend Rechnung.

[2]) Comptes rendus de l'Académie des sciences 1885, **100**, 446.

die Mineralquellen übergehen, darüber lassen sich zurzeit nur Vermutungen anstellen, unter denen diejenige voransteht, daß das Löslichkeitsprodukt des komplexen Magnesium-Ions $HCO_3 \cdot Mg^{\cdot}$ mit anderen Anionen als Hydrokarbonat-Ion — man könnte z. B. aus mancherlei Gründen an Hydrophosphat-Ion denken — verhältnismäßig niedrig ist, daß diese Anionen also für den Gehalt des Wassers an $HCO_3 \cdot Mg^{\cdot}$-Ion bestimmend sind und ihn in niedrige Grenzen zurückdrängen. Experimentelle Bestätigungen, ob dem wirklich so sei, fehlen gänzlich, und Untersuchungen in dieser Richtung sind erwünscht.

Als Folge der hier besprochenen Tatsache, daß die Mineralquellen, die doch mit Beziehung auf Calziumhydrokarbonat in der Regel nahezu gesättigt sind (S. 221), trotz reichlich dargebotener Gelegenheit zur Aufnahme von Magnesiumverbindungen von der Sättigung mit diesen weit entfernt bleiben, ergeben sich zuweilen Verhältnisse, ähnlich denen, die wir oben (S. 209) für Kalium- und Natrium-Ion erörterten. Es kommt nämlich öfter vor, daß Quellen, die ihre Mineralisation Schichten verdanken, die erheblich mehr Magnesium als Calzium enthalten, in ihrer Zusammensetzung eine Umkehrung dieses Verhältnisses aufweisen, d. h. viel reicher an Calzium-Ion sind denn an Magnesium-Ion.[1])

Die meisten Kochsalzquellen zeigen gleichfalls die Beschränkung des Magnesiumgehaltes auf die niedrigen Mengen, die wir eben bei den Säuerlingen kennen lernten. Höhere Gehalte finden sich bei manchen gesättigten Solquellen, wenn auch längst nicht bei allen. So enthalten z. B. diejenigen von Jagstfeld, Dürrheim, Rappenau und Bernburg nur 0,04—0,16 g in 1 kg, andere führen 0,6—1,5 g in 1 kg; die höchsten Gehalte sind bei den Solen von Hallein (1,87 g in 1 kg) und Ischl (2,60 g in 1 kg) beobachtet. Diese magnesiumreicheren Solen sind arm an Hydrokarbonat-Ion oder praktisch ganz frei davon; sie enthalten also wohl im wesentlichen echtes zweiwertiges $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion.

Hauptbestandteile der wichtigeren echten Bitterquellen.

	Gelöste feste Stoffe	Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	Gesamt-Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	Chlor-Ion (Cl')	Sulfat-Ion (SO_4'')
	Gramm in 1 kg				
Birmenstorf	28,66	4,579	2,145	0,2597	18,39
Budapest, Deák Ferencz	38,87	6,374	3,598	1,750	23,22
„ Uj Hunyadi (Apenta)	42,19	5,905	4,752	1,094	29,64
Hunyadi-János	42,28	6,931	3,938	0,9835	29,03
Franz-Josef	52,29	7,820	5,400	1,312	36,46
Rakoczy	57,03	7,965	5,069	1,869	39,82
Felsö Alap	18,04	4,431	0,876	3,918	7,938
Friedrichshall	25,73	4,947	2,417	7,952	9,296
Mediana (Aragon) Pilarbrunnen	47,82	9,671	3,468	3,399	29,23
Püllna	25,36	4,892	2,182	1,568	15,61
Saidschitz, Hauptquelle	23,39	1,823	3,011	0,2104	14,05
Sternhof, stärkere Quelle	92,86	14,99	9,16	1,452	66,58
schwächere Quelle	56,53	9,68	4,807	1,419	38,82

[1]) M. Dittrich, Mitteilungen der großherzoglich badischen geologischen Landesanstalt 1901, 4. Heft 2.

Noch reicher hieran, aber gleichfalls noch sehr weit entfernt vom Sättigungszustande[1]), sind die echten Bitterquellen, über deren Gehalt — einschließlich der sonstigen Hauptbestandteile — die vorstehende Tafel das wesentliche zusammenstellt.

Endlich sei darauf hingewiesen, daß die bisher beobachtete Höchstmenge in einer erdmuriatischen Solquelle, in derjenigen des Solbades Raffelberg, sich findet. Sie enthält 16,59 g in 1 kg, davon nur 0,097 g (entsprechend 3,5 Milligramm-Ion) in 1 kg als komplexes Ion $HCO_3 . Mg^{·}$, den Rest in der gewöhnlichen Gestalt. Über die sonstigen Hauptbestandteile dieser Quelle unterrichten die Tafeln auf S. 225 und 230. Auch einige andere erdmuriatische Quellen sind reich an Magnesium-Ion; so enthält die von Conneautville 7,542 g in 1 kg, und enthalten andere von den amerikanischen oben erwähnten Solquellen (S. 222) nicht selten 4—13 g, oft aber auch nur 1—2 g in 1 kg, und schließlich fand Meunier in den drei Quellen von Kuijpou (S. 223) 1,05 bzw. 2,81 bzw. 3,60 g in 1 l. Die übrigen erdmuriatischen Quellen reichen an diese Werte nicht mehr heran; verhältnismäßig viel findet sich noch in der Marienquelle von Gorzalkowitz (0,8084 g in 1 kg). Die übrigen Vertreter der Gruppe enthalten die auch sonst vorkommenden kleinen Mengen von 0,006 g (Hubertusbrunnen zu Thale) bis 0,19 g in 1 kg (Albertquelle zu Sodenthal).

Beim Gradieren und Versieden der Solquellen scheidet sich Magnesium-Ion nur in dem Umfange ab, der durch die Löslichkeit des Magnesiumkarbonats bestimmt wird, das durch Zerfall des komplexen Magnesium-Ions aus diesem im Sinne der Reaktionsgleichung

$$2\,HCO_3 . Mg^{·} = MgCO_3 + Mg^{··} + CO_2 + H_2O$$

hervorgeht. Der Rest bleibt in der Mutterlauge. Die Anreicherung, die das Magnesium-Ion in den Mutterlaugen aufweist, wird hiernach von dem allerverschiedensten Betrage sein und, außer von dem ursprünglichen Magnesium-Ion-Gehalt, auch von dem Hydrokarbonat-Ion-Gehalt der Sole abhängen. Deshalb haben wir in der folgenden Tafel, die einige Beispiele vorführen soll, den Angaben über den Magnesium-Ion-Gehalt der Mutterlauge (in g in 1 kg) noch solche über den Gehalt der zugrunde liegenden Sole an Magnesium-Ion und Hydrokarbonat-Ion hinzugefügt. Letztere beziehen wir — abweichend von den sonst in diesem Abschnitt gewählten Grund-

	Gehalt der Solquelle an		Gehalt der Mutterlauge an Magnesium-Ion ($Mg^{··}$) g in 1 kg
	Gesamt-Magnesium-Ion ($Mg^{··}$)	Gesamt-Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	
	Milli-Val in 1 kg		
Schwäbisch-Hall	nicht nachgewiesen	6,6	0,1
Sulz a. Neckar	nicht nachgewiesen	8,2	1,26
Ischl	32,85	8,81	7,827
Kreuznach	2,32	6,09	7,996
Schönebeck	87	7,3	18,31
Dürrenberg	36,17	2,6	28,57
Kissingen	26,18	33,05	32,62
Königsborn	21,47	23,9	36,05
Werl	22,73	15,5	40,37
Salzungen	66,15	2,53	122,8

[1]) 1 kg bei 18° gesättigter Magnesiumsulfatlösung enthält 52,7 g Magnesium-Ion neben 207,9 g Sulfat-Ion.

lagen — auf Milli-Val als Konzentrationseinheit, weil hierdurch die Übersicht erleichtert wird, indem je 1 Milli-Val Hydrokarbonat-Ion beim Gradieren und Versieden höchstens 1 Milli-Val Magnesium-Ion ausfällen kann. Tatsächlich wird dieser Mindestbetrag der Ausfällung meistens nicht erreicht, weil vor dem Magnesiumkarbonat das viel schwerer lösliche Calciumkarbonat fällt und einen entsprechenden Anteil des aus dem komplexen Magnesium-Ion abgespaltenen Karbonat-Ions für sich beansprucht.

Aus dem gleichen Grunde, d. h. weil Magnesiumkarbonat wesentlich löslicher ist als Calciumkarbonat, nimmt Magnesium-Ion bei weitem nicht in dem Umfange an der Sinterbildung teil wie das ihm nahe verwandte Calcium-Ion (S. 224). Die meisten Kalksinter sind geradezu arm an Magnesium und ein Gehalt, wie ihn der Emser Kalksinter aufweist, dessen Analyse wir auf S. 250 mitteilen, muß schon als recht hoch gelten. Am reichsten daran ist wohl der Sinter der erdig-muriatischen Säuerlinge von St. Allyre bei Clermont, der nach den Ergebnissen vorliegender Analysen 27—29 %, Magnesiumkarbonat neben 24—40 % Calciumkarbonat enthalten dürfte.

Eisen-Ionen sind in den Mineralwässern außerordentlich weit verbreitet, entsprechend dem vielfältigen Vorkommen des Eisens in der Erdrinde, von der es schätzungsweise 5,46 % ausmacht. Kleine Mengen trifft man wohl in jedem Tiefenwasser an; überschreitet der Gehalt 0,010 g in 1 kg und ist er dabei maßgebend für die pharmakologische Wirkung des Wassers, so bezeichnet man die betreffenden Quellen geradezu als „Eisenquellen". Im übrigen steht das Auftreten der Eisen-Ionen in keinerlei qualitativer Abhängigkeit von der sonstigen Zusammensetzung des Wassers, und Eisenquellen können demnach, abseits ihres Eisen-Ionen-Gehalts, die besondere Art einer jeden der ersten sechs Klassen unserer Einteilung aufweisen. Dementsprechend versuchten wir bereits oben (S. 176) eine entsprechende Anzahl Unterabteilungen der Eisenquellen zu unterscheiden.

Eisen ist in den Mineralquellen sowohl in Gestalt des zweiwertigen Ferro-Ions als auch des dreiwertigen Ferri-Ions nachgewiesen, doch wird es in der zweiten Form weit seltener angetroffen als in der zuerst genannten. Das ist eine direkte Folge des Umstandes, daß Hydrokarbonat-Ion ein regelmäßiger Bestandteil der meisten Wässer ist und Ferri-Ion neben ihm praktisch nicht in Lösung bestehen kann, vielmehr sich damit unter Entbindung von Kohlendioxyd und Ausscheidung äußerst schwer löslicher Niederschläge umsetzt. Sehr wahrscheinlich erfolgt geradezu Bildung und Ausflockung eines Ferrihydroxyd-Kolloids von wechselnder, den jeweiligen Versuchsbedingungen sich anpassender Wässerungsstufe:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,HCO_3' + x\,H_2O = Fe_2O_3\,(3 + x)\,H_2O + 6\,CO_2$$

Minder glaublich ist die Entstehung sehr stark basischer oder komplexer Ferrikarbonate, die einige Autoren[1]) beobachtet haben wollen. Wie dem auch sei, jedenfalls ist es ausgeschlossen, daß irgend ein Mineralwasser, das Hydrokarbonat-Ion enthält, Ferri-Ion in Mengen enthalten könnte, die neben gleichzeitig vorhandenem Ferro-Ion mit Sicherheit quantitativ ermittelt werden könnten. Wenn vereinzelte Analysen das Gegenteil zu erweisen scheinen, wenn z. B. diejenige der Eisenquelle von Bad Diezlings (Vorarlberg)[2]) nebeneinander 0,62 Milligramm-Ion Ferro-Ion, 0,26 Milligramm-Ion Ferri-Ion und 5,44 Milligramm-Ion Hydrokarbonat-Ion in 1 kg

[1]) Langlois, Liebig-Kopps Jahresbericht für 1856, S. 331; Wallace, ebenda 1858, S. 410; Th. Parkmann, Journal für praktische Chemie 1863, 89, 112.

[2]) Österreichisches Bäderbuch 1914, S. 232.

anführt, so darf man als gewiß annehmen, daß in solchen Fällen irgend ein Irrtum oder eine mißverständliche Auslegung der unmittelbaren Versuchsergebnisse vorliegt.

Außer solcher Beschränkung auf das Vorkommen nur der einen Art der Eisen-Ionen, bringt Hydrokarbonat-Ion überdies noch eine verhältnismäßig enge Begrenzung der Ferro-Ion-Konzentration mit sich, weil das Löslichkeitsprodukt des Ferrohydrokarbonats nur klein ist. So ergibt sich, daß die Unterscheidung der Eisenquellen in jene Hauptgruppen, in die wir sie zuvor bei der Klassifikation sonderten (S. 176), in physikalisch-chemischen Naturnotwendigkeiten begründet ist: Die „Eisenkarbonatquellen" können praktisch nur Ferro-Ion und dieses nur in verhältnismäßig geringer absoluter Konzentration enthalten, während die „Vitriolquellen" viel reicher an Eisen sein und außer Ferro- auch Ferri-Ion enthalten können. Wir besprechen beide Arten für sich und beginnen mit den zuerst genannten.

Ihre Beschaffenheit ist durch das Löslichkeitsprodukt des Ferrohydrokarbonats beeinflußt, über dessen Wert wir aber leider nur ungenau unterrichtet sind, so daß wir bloß eine Vorstellung seiner ungefähren Größenordnung besitzen. Theoretisch läßt sich erkennen, daß es in ähnlicher Weise wie das des Calcium- und Magnesiumhydrokarbonats vom Kohlendioxyd-Sättigungsdruck der Lösung abhängt und mit ihm anwächst. Die vorliegenden experimentellen Ermittlungen berücksichtigen dies aber teils gar nicht, teils nur unzureichend und lassen überdies genauere Angaben über die Versuchstemperatur vermissen. G. Bischof teilt mit, daß beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch Wasser, in dem Spateisenstein (natürliches Ferrokarbonat) aufgeschwemmt war, eine Lösung entstand, die 5,25 Millimol Ferrohydrokarbonat in 1 l enthielt. R. Wagner[1]) erhielt bei 4—6 Atmosphären Kohlendioxyddruck, gleichfalls unter Benutzung von Spateisenstein als Bodenkörper, eine Lösung mit 6,26 Millimol in 1 l, K. von Hauer[2]) beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch eine wäßrige Aufschwemmung von fein verteiltem metallischem Eisen eine Lösung mit 7,99 Millimol in 1 l, und A. Schmidt und K. Bunte[3]) gelangten auf demselben Wege zu einer Lösung mit 13,1 Millimol in 1 l. Die Zunahme der Löslichkeit infolge des Überdrucks kommt bei dem Versuche Wagners gegenüber den drei anderen Versuchsreihen, bei denen der Sättigungsdruck weniger als eine Atmosphäre betragen haben muß, nicht zum Ausdruck; immerhin darf als Ergebnis dieser Bestimmungen als Maßstab der Größenordnung des scheinbaren Löslichkeitsproduktes bei 1 Atmosphäre Sättigungsdruck etwa der Wert

$$L_p\ [Fe^{\cdot\cdot}][HCO_3']^2 = 500 \text{ bis } 9000 \qquad \text{(mg-Ion/Liter)}$$

eingesetzt werden. Man darf ferner aus theoretischen Gründen annehmen, daß der Wert in geradem Verhältnis mit fallendem Kohlendioxyddruck abnimmt. Bestimmte Anzeichen dafür, daß die Lösungen des Ferrohydrokarbonats — wie etwa die des Magnesiumhydrokarbonats — komplexe Ionen enthalten, liegen nicht vor.

Neben diese Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen stellen wir nunmehr die Erfahrungen der Analytiker über die Zusammensetzung der Eisenkarbonatquellen. Was zunächst die Quellen betrifft, die keinen Säuerlingscharakter aufweisen, deren Kohlendioxydgehalt also niedrig — etwa entsprechend einem Sättigungsdruck von 0,1 Atmosphäre — ist, so beträgt ihr Ferro-Ion-Gehalt etwa zwischen 0,2 und 0,6 Milligramm-Ion in 1 kg zuweilen neben nur etwa 1—3 Milligramm-Ion Hydrokarbonat-

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 1867, 6, 172.
[2]) Journal für praktische Chemie 1860, 81, 391.
[3]) Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1903, 46, 486.

Ion (Lobenstein, Marienborn). In anderen Fällen erreicht aber der Hydrokarbonat-Ion-Gehalt auch 9—13 Milligramm-Ion (Doberan, Niederbrunnen zu Flinsberg).

Ähnliche Verhältnisse treffen wir bei den Eisensäuerlingen an. Auch bei ihnen liegt der Ferro-Ion-Gehalt in der Regel zwischen 0,2—0,6 Milligramm-Ion in 1 kg, aber der Hydrokarbonat-Ion-Gehalt ist nicht selten höher. Vereinzelt (Dorna Watra, einige Franzensbader Quellen, König Otto-Bad) beträgt er allerdings auch nur 3—7 Milligramm-Ion, er erreicht in vielen Fällen (z. B. Bad Elster, Franzensbad, Lamscheid, Langenschwalbach, Liebenstein, Marienbad, Pyrmont) 15—20 Milligramm-Ion und steigt z. B. bei den Quellen der Renchtalbäder oder bei den Reinerzer Quellen auf 25—35 Milligramm-Ion und zuweilen noch höher. Betrachtet man die Ergebnisse im einzelnen, so ergibt sich, daß das Produkt der Konzentrationen $[Fe^{\cdot\cdot}]\cdot[HCO_3']^2$ bei den kohlendioxydarmen Eisenkarbonatquellen in der Regel weit unter 50, bei den Eisensäuerlingen weit unter 500 bleibt, insbesondere bei den letzteren 300 nur in Ausnahmefällen überschreitet. Man darf daraus schließen, daß die meisten der bekannten Eisenkarbonatquellen in Beziehung auf Ferrohydrokarbonat noch merklich hinter dem Sättigungszustande zurückbleiben, daß also die in ihnen vorkommende Ferro-Ion-Menge noch kleiner ist als die ohnedies nur geringe, die die gleichzeitig vorhandene Hydrokarbonat-Ion-Konzentration von sich aus zuließe. Vielleicht sind es andere Anionen als das Hydrokarbonat-Ion, die dem Gehalte der Mineralquellen an Ferro-Ion eine solche noch niedrigere Grenze setzen. Man könnte in dieser Beziehung u. a. an Hydrophosphat-Ion denken, das ja in geringen Mengen in sehr vielen Mineralwässern sich findet und von dem anderseits bekannt ist, daß seine Verbindung mit Ferro-Ion, $2\,FeHPO_4 + 3\,H_2O$, in Wasser praktisch unlöslich ist[1]) und daß demnach das Löslichkeitsprodukt $[Fe^{\cdot\cdot}]\cdot[HPO_4'']$ nur einen recht geringen Wert besitzen kann. In den Schwefelquellen sind es Hydrosulfid-Ion und freier Schwefelwasserstoff, die den Ferro-Ion-Gehalt auf noch weit geringere Beträge zurückdrängen müssen, als die, von denen bisher die Rede war. Die frühere Annahme, daß die Gegenwart der genannten Bestandteile diejenige des Ferro-Ions völlig ausschließe, hat sich hingegen nicht bestätigt.

Jedenfalls steht fest, daß der Ferro-Ion-Gehalt der Eisenkarbonatquellen sich durchweg in sehr niedrigen Grenzen hält, so daß der Betrag von 0,010 g in 1 kg nicht nur die untere Grenzmarke der Eisenquellen, sondern zugleich auch die Größenordnung der üblichen Konzentration darstellt. Mehr als 0,020 g in 1 kg kommen bereits sehr selten vor; wir stellen im folgenden die Eisenkarbonatquellen zusammen, von denen uns eine Überschreitung des genannten Wertes bekannt ist, geordnet nach steigendem Gehalt.

	Ferro-Ion g in 1 kg
Liebenstein, Herzog-Georg-Quelle	0,02041
„ Charlottensprudel	0,02048
Mellau, Eisenquelle	0,02057
Polzin, Friedrich-Wilhelm-Quelle	0,0206
Konstantinsbad, Franziskaquelle	0,02078
Marienbad, Pfarrsäuerling	0,02131
Doberan, Stahlquelle	0,02141
Bad Elster, Moritzquelle I	0,0216
Salzhausen, Stahlquelle	0,0217
Konstantinsbad, Karlsquelle	0,02298
Fatakoyama (Japan), kalte Quelle	0,032

1) Debray, Comptes rendus de l'académie des sciences 1864, 59, 40.

	Ferro-Ion g in 1 kg
Polzin, Marienbadquelle	0,0321
Buziás, Josefsquelle	0,0329
Marienbad, Säuerling K III	0,03298
Schottensäuerling	0,0330
Rudolfsquelle I	0,03300
Dorna Watra, Amalienquelle	0,03334
Korytnicza	0,0340
Bad Homburg, Stahlbrunnen	0,03444
Johannisbrunn, Marienquelle	0,03473
Stettin, Stahlquelle	0,03478
Fentsch, St. Laurenz Quelle	0,03514
Beppu (Japan) Kannawa-Onsen	0,0352
Freiersbach, Schwefelquelle	0,03541
Dorna Watra, Falkenhaynquelle	0,03551
Bad Königswart, Eleonorenquelle	0,03591
Bad Elster, Moorstichquelle A	0,0363
Marienbad, Säuerling K IV	0,03702
Sulzegg-Sauerbrunn, Helenenquelle	0,03779
König Otto-Bad (Wiesau), Ottoquelle	0,03785
Pyrawarth, Parkquelle	0,03954
Visk-Várhegy	0,0399
Bad Elster, Moorstichquelle B	0,0400
Bad Königswart, Viktorsquelle	0,04118
Egerdach, Eisenquelle	0,04134
Karlsbrunn, Wilhelmsquelle	0,04185
Szliács, Lenkeyquelle	0,0419
Rippoldsau, Wenzelquelle	0,04300
Dorna Watra, Ferdinandsquelle	0,04323
Sangerberg, Rudolfsquelle	0,04329
Rapaggio (Corsica), Perettiquelle	0,044
Franzensbad, Neuquelle	0,04441
Ovári bei Szatmár (Ungarn), Eisenquelle	0,04452
König Otto-Bad (Wiesau), Sprudel	0,04482
Szliács, Josefsquelle	0,0454
Goldberg, Eisenquelle	0,0458
Sylt, Mineralquelle	0,0464
Orahovica (Slavonien), Eisensäuerling	0,0476
Trevina, Eisenquelle	0,051
Marienbad, Ambrosiusbrunnen	0,05237
Gruben (bei Schmiedeberg), Eisenquelle	0,06129
Orezza (Corsica), Obere Quelle	0,062
Arima (Japan), Warme Quelle	0,0723
Dorna Watra, Peterquelle	0,08429

Dieser Zusammenstellung fügen wir die Bemerkung hinzu, daß auch bei Quellen, die nicht ausdrücklich den „Eisenquellen" zugerechnet werden, weil ihnen das Merkmal der vorwiegend durch den Eisengehalt bedingten Wirkung abgeht, Ferro-Ion neben Hydrokarbonat-Ion in Mengen vorkommen kann, wie etwa die höchsten hier aufgezählten. Als Beispiel diene die Hersfelder Lullusquelle, eine salinische Bitterquelle mit 0,03561 g Ferro-Ion in 1 kg.

Anderseits bleiben noch Angaben zu besprechen, die zunächst darzutun scheinen, daß gelegentlich und vereinzelt bei Eisenkarbonatquellen Ferro-Ion-Gehalte auftreten, die wesentlich über die Höchstwerte der letzten Tafel hinausgehen. Zunächst stellen wir einige Hauptergebnisse der betreffenden Analysen, wie folgt, zusammen.

Analysen-Angaben über Eisenkarbonatquellen mit abnorm hohem Ferro-Ion-Gehalt.

	Ferro-Ion ($Fe^{··}$)		Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	freies Kohlendioxyd (CO_2)	Produkt der Konzentrationen $[Fe^{··}][HCO_3']^2$
	g in 1 kg	Milligramm-Ion in 1 kg		Millimol in 1 kg	
Clermont-Ferrand, Lemdorfbrunnen	0,136	2,43	33,6	—	2740
Elöpatak	0,1473	2,64	83,1	34,93	18231
Biasca, Acquarossa	0,243	4,36	11,0	0,22	528
Bad Homburg, Solsprudel	0,1424	7,295	43,45	239,2	13772
Maximiliansbad, Eisenquelle	0,750	13,42	47,97	?	30881

Der letzte Stab der kleinen Tafel lehrt, daß diese Ergebnisse in schlechter Übereinstimmung mit den oben wiedergegebenen Tatsachen über das Löslichkeitsprodukt des Ferrohydrokarbonats stehen. Das Produkt $[Fe^{··}][HCO_3']^2$ kann bei einer kohlendioxydarmen Quelle, wie der Acquarossa, ebensowenig 500 betragen, wie es bei den drei aufgezählten Säuerlingen Werte von 10000—30000 erreichen kann. Den Analysen ist damit der Stempel der Unrichtigkeit aufgeprägt, und diese Angaben über ungewöhnlich hohe Eisengehalte sind folglich bis auf weiteres aus der Literatur zu streichen. Solch kritische Ablehnung wird bei dem Homburger Solsprudel dadurch unterstützt, daß auch die Angabe des Kohlendioxydgehaltes mit 239,2 Millimol (10,53 g) in 1 kg eine unmögliche Höhe aufweist, bei der Acquarossa von Biasca (Kanton Tessin) dadurch, daß die Ergebnisse der oben mitgeteilten älteren Analyse von O. Ferrario[1]) durch eine neuere von G. Bertoni[2]) alles andere als bestätigt werden. Letzterer fand nur 0,01213 g Ferro-Ion (0,2173 Milligramm-Ion) in 1 kg neben 9,613 Milligramm-Ion Hydrokarbonat-Ion und 8,597 Millimol freiem Kohlendioxyd.

Auf Grund dieser Auseinandersetzungen darf gesagt werden, daß höhere Werte für den Ferro-Ion-Gehalt der Eisenkarbonatquellen als der in der Tafel auf S. 242 enthaltene Höchstwert bisher nicht als erwiesen gelten dürfen.

Im Gegensatz zu den Eisenkarbonatquellen kann der Gehalt an Eisen-Ionen bei den Vitriolquellen theoretisch bis zu Beträgen ansteigen, hinter denen die tatsächlich beobachteten Werte, bei aller ihrer Erheblichkeit, noch immer sehr stark zurückbleiben. Denn nicht nur, daß diese Quellen meistens völlig frei von Hydrokarbonat-Ion oder doch nur sehr arm daran sind[3]), so daß bei ihnen — wie schon oben erörtert — die konzentrationsbeschränkende Wirkung dieses Bestandteils auf das Ferro-Ion praktisch nicht zur Geltung kommt, es fällt bei ihnen auch die gleichgerichtete Wirkung des Hydrophosphat-Ions aus; weil dasselbe in ihren — wenigstens sofern sie, wie die allermeisten, sauer gegen Lakmus reagieren — gar nicht enthalten sein kann, vielmehr in Dihydrophosphat-Ion H_2PO_4' übergegangen sein muß. So wird der Eisen-Ionen-Gehalt dieser Quellen meistens nur durch die Löslichkeitsprodukte des Ferro- und Ferrisulfats, sowie des Ferro- und Ferrichlorids

[1]) Meyer-Ahrens, Die Heilquellen und Kurorte der Schweiz. 2. Aufl. 1867, S. 105.

[2]) Annali di chimica appl. alla medicina 1884, 78.

[3]) Die einzige Vitriolquelle mit einem erheblicheren Gehalt an Hydrokarbonat-Ion (0,744 Milligramm-Ion in 1 kg) ist die Badequelle zu Muskau.

beherrscht, die sehr ansehnliche Höhe besitzen. In der Natur ist, wie gesagt, die so gesetzte Grenze in keinem Falle auch nur entfernt erreicht; die Vitriolquellen sind demnach noch längst nicht gesättigt. Wir stellen ihre Hauptvertreter in der auf S. 245 folgenden Tafel[1]) zusammen, aus der man gewahrt, daß die bisher bei ihnen beobachteten Gehalte an Eisen-Ionen in weitem Ausmaß — von 0,016—4,4 g in 1 kg — schwanken, und die weiter erkennen läßt, wie häufig bei diesen Quellen freies Wasserstoff-Ion, d. h. freie Mineralsäure, vorkommt, so daß das geradezu charakteristisch für sie ist.

Ein Teil dieser Analysen gibt Ferro-Ion und Ferri-Ion nebeneinander an, ein anderer Teil läßt ausschließlich das Vorkommen von Ferro-Ion erkennen. Wahrscheinlich ist in dieser Beziehung nur der kleinste Teil von ihnen ein richtiger Ausdruck der Tatsachen. Für viele jener Analysen, die bloß Ferro-Ion angeben, ist anzunehmen, daß bei ihrer Ausführung gar nicht der Versuch gemacht worden ist, eine Trennung der Eisen-Ionen je nach den beiden Wertigkeitsstufen vorzunehmen, daß vielmehr nur der Gehalt an Gesamt-Eisen ermittelt und sodann, nach sonstiger — für die Eisenkarbonatquellen berechtigter — Gewohnheit, ausschließlich als Ferro-Ion angeführt wurde.[2]) Aber auch für einen Teil der Analysen, bei denen Ferro- und Ferri-Ion in der Zahlentafel angegeben sind, bestehen berechtigte Zweifel darüber, ob die Trennung beider tatsächlich mittels einwandfreier Verfahren am frisch geschöpften Wasser vorgenommen wurde, oder ob nicht vielmehr das Ergebnis einer rein rechnerischen Verteilung des Gesamteisengehaltes auf den Überschuß der Anionensumme über die sonstigen Kationen vorliegt; eine Rechnung, die deshalb falsch ist, weil sie das Vorkommen freier Wasserstoff-Ionen nicht berücksichtigt. So können wir an der Hand des bisherigen Analysenmaterials zwar ein genaues Bild über den Gesamteisengehalt der Vitriolquellen gewinnen, aber mit Beziehung auf die Verteilung desselben auf Ferro- und Ferri-Ion tappen wir bei den meisten von ihnen noch völlig im Dunkeln. Sorgfältige neue, an Ort und Stelle auszuführende Ermittlungen sind zur Beseitigung dieser Lücke unserer Kenntnisse dringend erwünscht.

Hatten wir bisher nur das Nebeneinandervorkommen von Eisen-Ionen einerseits neben Hydrokarbonat-Ion und anderseits neben Sulfat-Ion ins Auge gefaßt, so muß nunmehr noch erwähnt werden, daß gelegentlich auch Eisen-Ionen in höherer Konzentration sich finden können, ohne daß eines der genannten beiden Anionen in irgend beträchtlicher Menge daneben vorkäme. Dann ist Chlor-Ion der einzige wesentliche und für die Art des Wassers maßgebende Anionen-Bestandteil, und da im übrigen Natrium-, Calcium- und Magnesium-Ion reichlich vertreten sind, so darf man solche Quellen, sofern ihre auffälligste Wirkung durch den Eisengehalt verursacht wird, als erdmuriatische Eisenquellen bezeichnen. Als Vertreter dieser Gruppe kennt man seit langem die Kaiser-Stahlquelle von Harrogate (Yorkshire), die zuweilen geradezu „Eisenchlorür-Quelle" genannt wird; weitere Beispiele sind nicht bekannt geworden. Wir teilen die neueste, von C. H. Bothamley[3]) im Jahre 1880 ausgeführte Analyse dieser Quelle auf S. 246 mit.

---

[1]) Weitere zahlreiche Beispiele findet man in „Die Bade- und Luftkurorte Japans" Herausgeg. von der kaiserl. japan. hygienischen Untersuchungsanstalt zu Toyko 1911. Analytischer Teil. S. 9—27, 30—34.

[2]) In manchen Fällen ist übrigens vom Analytiker durchaus sachgemäß der Nachweis erbracht, daß nur Ferro-Ion vorliegt, so z. B. von E. Ludwig und R. von Zeynek (Wiener klinische Wochenschrift 1898, 11, 626) bei ihren Untersuchungen der Quellen von Levico.

[3]) Journal of the chemical society 1881, 39, 502.

Hauptbestandteile der bekanntesten Vitriolquellen.

	Gesamtmenge der gelösten festen Stoffe	Wasserstoff-Ion ($H^{\cdot}$)	Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	Ferri-Ion ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$)	Aluminium-Ion ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$)	Hydrosulfat-Ion (HSO_4')	Sulfat-Ion (SO_4'')
	Gramm in 1 kg						
Alaunseebad bei Kommotau, Everquelle	0,7336	0,00011	0,0109	—	0,0018	0,0109	0,4938
Alexisbad, Selkebrunnen	0,486	—	0,0698	—	—	—	0,187
Auteuil, Vitriolquelle	3,303	—	0,0810	—	0,0843	—	2,120
Büdös (Siebenbürgen), Tropfwasser der Schwefelhöhle	3,638	0,01553	0,04119	—	0,2145	1,496	1,531
" Alaunquelle	0,928	0,00113	0,0339	—	0,0153	0,109	0,4441
Cavelonte, Vitriolquelle	0,656	0,00009	0,1546	—	0,00183	0,00909	0,4103
Collioure (Westpyrenäen), Quelle de Roulagne	0,9467	0,000164	0,1041	—	0,01292	0,0158	0,6069
Harrogate, Alaunquelle	5,613	—	0,3557	0,3194	0,2020	—	3,765
Yellowstone-Nationalpark, Alaunbach	1,22	0,0046	—	0,0250	0,0025	0,4384	0,0657
Kap der guten Hoffnung, Vitriolquelle	21,68	0,00687	3,790	0,6104	0,8363	0,661	14,70
Bad Lausick, Hermannsquelle	5,445	—	1,559	—	0,00023	—	3,538
" Albertquelle	2,439	0,000372	0,5241	—	0,0142	0,0359	1,525
Levico, Starkquelle	8,969	0,01389	1,886	—	0,04268	1,338	4,354
" Schwachquelle	1,080	—	0,1726	—	0,00085	—	0,6333
Linda, Mauritiusquelle	9,466	0,00221	0,9865	1,129	0,1540	0,218	6,581
Marienbad, Stinker	0,7569	0,00301	0,0300	—	0,0296	0,2898	0,2235
Mitterbad, Vitriolquelle	0,8323	0,000163	0,06674	0,00738	0,01896	0,0157	0,5478
Oppelsdorf, Albertquelle	0,162	0,00017	0,0165	—	0,00069	0,016	0,0689
Rennes les bains (Aude), Gemeindequelle d'amour	0,7542	0,000397	0,05680	—	0,0153	0,0353	0,4599
" Madeleinequelle I	0,6213	0,001738	0,05605	—	0,0103	0,1674	0,2743
Roncegno, Vitriolquelle	6,013	—	0,007795	0,8452	0,141	—	4,233
Ronneby, Ekholtsquelle	5,427	0,00134	0,9192	—	0,2387	0,1276	3,906
" alte Quelle	1,478	0,000734	0,1200	—	0,06087	0,07262	0,8598
San Orsola, stärkere Quelle	7,713	—	0,1349	1,005	0,2245	—	5,511
Srebrenica, Crni Guber	0,7828	0,000140	0,1375	—	0,00626	0,0135	0,4745
" Mala Kiselica	0,7123	0,000085	0,1185	—	0,02500	0,0082	0,4487
" Velika Kiselica	0,4322	0,00012	0,06202	—	0,00612	0,0116	0,2584
Valli Schio, Virgiliusquelle	5,467	0,00029	0,5038	0,156	0,5183	0,028	3,551

Analyse der Kaiser-Stahlquelle zu Harrogate.

Spezifisches Gewicht: $d_{15°/4°} = 1,00458$.

Temperatur: 7,2°.

In 1 Kilogramm des Mineralwassers sind enthalten:

Kationen:	Gramm	Milligramm-Ion bzw. Millimol	Milli-Val
Wasserstoff-Ion ($H^{\cdot}$)	0,00351	3,49	3,49
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,0239	0,611	0,611
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	1,554	67,55	67,55
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$)	0,00195	0,108	0,108
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,4817	12,02	24,04
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0,00489	0,0558	0,112
Baryum-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0,0366	0,268	0,537
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,2066	8,495	16,99
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,1587	2,842	5,684
Mangano-Ion ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0,00602	0,110	0,219
			119,34
Anionen:			
Chlor-Ion (Cl')	4,237	119,5	119,5
Brom-Ion (Br')	0,00425	0,0532	0,0532
Hydrosulfat-Ion (HSO_4')	0,0013	0,014	0,014
	6,734	215,2	119,6
meta-Kieselsäure (H_2SiO_3)	0,0294	0,383	
	6,763	215,6	
freies Kohlendioxyd (CO_2)	0,4274	9,714, entspr. 222,0 ccm bei 7,2° u. 760 mm	
	7,188	225,3	

Daneben Spuren von Lithium-, Kupfer- und Jod-Ion.

Die Analyse stellt sich in der hier mitgeteilten Fassung etwas anders dar als in der ursprünglichen, die auf Grund einer unzutreffenden Auslegung eines bestimmten analytischen Ergebnisses die Gegenwart einer geringen Menge (2,7 Milligramm-Ion) Hydrokarbonat-Ion annimmt, während die hier zugrunde gelegten Einzelwerte der Kationen und Anionen nicht nur die vollständige Abwesenheit des Hydrokarbonat-Ions, sondern sogar die Anwesenheit freien Wasserstoff-Ions (freier Mineralsäuren) in beachtenswerter Menge dartun. Von dem Eisen wies Bothamley durch besondere Versuche ausdrücklich nach, daß es nur als Ferro-Ion sich findet und nicht etwa teilweise auch als Ferri-Ion auftritt.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die eigenartige chemische Beschaffenheit dieser Quelle zu ihrem höheren Gehalt an Baryum-Ion in Beziehung steht, d. h. daß — in gleicher Weise, wie wir es für andere, praktisch sulfatfreie Wässer ausführten (S. 231) — ihre außerordentliche Armut an Sulfat-Ionen als Folge einer Auslaugung baryumhaltiger Schichten oder eines Zutritts Baryum-Ion-haltiger Zuflüsse anzusehen ist.

Auch in anderen erdmuriatischen Quellen kommt vereinzelt ein höherer Gehalt an Eisen-Ionen vor. Als Beispiel nennen wir den Behringer Brunnen zu Suderode mit 0,0298 g Ferro-Ion, die oben (S. 229, Anm. 2) genannte Zwickauer Bohrlochquelle mit 0,072 g Ferro-Ion in 1 kg, und die mehrfach erwähnte Quelle von Conneautville in Pennsylvanien, für die man 0,7882 g Ferri-Ion in 1 kg angegeben findet. Wenn wir sie nicht, gleich der von Harrogate, als „erdmuriatische Eisenquelle" bezeichnen, so hängt das damit zusammen, daß in ihrer sonstigen quantitativen Beschaffenheit der erdmuriatische Charakter so stark zum Ausdruck kommt, daß der Eisengehalt — trotz seiner außergewöhnlichen Höhe — aufhört, die auffälligste Wirkung zu bedingen.

Wie das Calzium-Ion, so spielt auch das Ferro-Ion eine sehr erhebliche Rolle bei der Sinterbildung der Mineralquellen; doch beruht seine Beteiligung im wesentlichen — im Gegensatz zu der des erstgenannten Bestandteils — nicht auf dem Entweichen freien Kohlendioxyds, sondern auf Oxydationsvorgängen. Diese verhalten im einzelnen verschieden, je nachdem es sich einerseits um Hydrokarbonat-Ion-reichere Wässer (und zwar nicht nur um Eisenkarbonatquellen, sondern auch um eisenärmere Quellen) und anderseits um Vitriolquellen handelt.

Kommt im Mineralwasser Ferro-Ion neben wesentlichen Mengen Hydrokarbonat-Ion vor und wird ersteres beim Zusammentreffen des ausfließenden oder abfließenden Wassers mit atmosphärischer Luft durch deren Sauerstoff zu Ferri-Ion oxydiert, so muß alsbald, um der bereits auf S. 289 erörterten Verhältnisse willen, Ferrihydroxyd unlöslich sich abscheiden: das Wasser bildet Absätze, die man im Gegensatz zu den Kalksintern mit dem engeren Namen Ocker bezeichnet.

In die Ausscheidung müssen auch alle diejenigen Anionen des Mineralwassers mit eingehen, deren Löslichkeitsprodukt mit Ferri-Ion so niedrig ist, daß sie bei Entstehung desselben mit ihm unlöslich ausfallen. Deshalb sind Ferriphosphate und Arsenate regelmäßige Bestandteile der Ocker. Und weiter mengen sich den Eisenniederschlägen noch die übrigen unlöslich werdenden Stoffe des Mineralwassers bei, und sie enthalten demnach vor allem nicht selten kleinere oder größere Mengen Calziumkarbonat, so daß die Begriffe „Ocker" und „Kalksinter" sich nicht streng scheiden lassen, vielmehr geradezu durch Übergänge miteinander verbunden sind.

Welches Ferrihydroxyd bei der Ockerbildung entsteht, darüber sind uns systematische Untersuchungen nicht bekannt. Im Mineralreich trifft man folgende fünf Wässerungsstufen des Ferrioxyds an: Hydrohämatit (Turgit) $Fe_4O_5(OH)_2$, Goethit $FeO(OH)$, Hydrogoethit[1] $Fe_4O_4(OH)_4$, Brauneisenerz (Limonit) $Fe_4O_3(OH)_6$ und Xanthosiderit $Fe_2O(OH)_4$. Sie lassen sich am leichtesten auf Grund des Molverhält-

	Temperatur der Quelle	Molverhältnis Fe^{III} : (OH) im Ocker
Bad Homburg, Ludwigsbrunnen	11,9°	1 : 1,14
Reipertsweiler, Sprudelquelle	—	1 : 1,22
Chaudes-Aigues	82°	1 : 1,34
Pyrmont, Helenenquelle	12,7°	1 : 1,39
Bad Homburg, Kaiserbrunnen	11,5°	1 : 1,41
Bad Ems, Kesselbrunnen	46,7°	1 : 1,47
Neuenahr, Großer Sprudel	34,2°	1 : 1,53
Driburg, Hauptquelle	10,7°	1 : 1,82
Langenschwalbach, Stahlbrunnen	9,7°	1 : 1,85
Niederselters, Mineralquelle	16,0°	1 : 1,95
Bad Homburg, Elisabethbrunnen	10,6°	1 : 1,97
Marienbad, Ferdinandsbrunnen	10,7°	1 : 2,05
Salins-Moutiers	35°	1 : 2,16
Liebenstein	10°	1 : 2,17
Ronneburg, Eulenhöfer Quelle	9,4°	1 : 2,23
Marienbad, Kreuzbrunnen	7,6°	1 : 2,27
Driburg, Herster Quelle	10,4°	1 : 2,46
Brides	35°	1 : 3,01

[1] Die Einheitlichkeit des Hydrogoethit wird teilweise bestritten.

nisse Fe^{III} :(OH) chemisch kennzeichnen, es beträgt 1 : 0,5, bzw. 1 : 1, bzw. 1 : 1,33, bzw. 1 : 1,5, bzw. 1 : 2. Einen Begriff, welche von ihnen etwa in einem Ocker vorliegen mag, erhält man demnach, wenn man aus seiner Bauschanalyse jenes Molverhältnis berechnet, wie das in der vorstehenden Tafel für einige Beispiele geschieht.

Bei der Deutung dieser Zahlen muß man sich bewußt bleiben, daß sie aus Bauschanalysen abgeleitet sind, d. h. daß sie einmal nicht nur das Eisen des Hydroxyds, sondern auch dasjenige der anderen Ferriverbindungen umschließen, daß zum anderen der benutzte Wert für (OH) dem Ergebnis der Bestimmung des gesamten im Ocker enthaltenen sogenannten Konstitutionswassers entspricht, und daß endlich mit der Möglichkeit des Nebeneinandervorkommens mehrerer verschiedener Hydroxyde gerechnet werden muß. Die gefundenen Werte für das Molverhältnis belehren uns also nicht über den genauen Betrag desselben, sondern nur über seine Größenordnung; aber soviel kann man doch erkennen, daß diese Größenordnung in der Regel 1 : 1,5 bis 1,5 oder 1 : 2 zu betragen und mithin das Ferrihydroxyd der Ockerabsätze — sofern man von dem als selbständige chemische Verbindung angezweifelten Hydrogoethit absieht — entweder vorwiegend Limonit oder vorwiegend Xanthosiderit zu sein scheint. Die chemischen Umsetzungen bei der Bildung derartiger Ocker könnten also durch folgende Reaktionsgleichungen ausgedrückt werden:

$$1.\quad 4Fe^{\cdot\cdot} + 8HCO_3' + O_2 = Fe_4O_3(OH)_6 + 8CO_2 + H_2O$$

oder

$$2.\quad 4Fe^{\cdot\cdot} + 8HCO_3' + O_2 = 2Fe_2O(OH)_4 + 8CO_2.$$

Welche Umstände es bedingen, daß bald nach (1) Limonit, bald nach (2) Xanthosiderit entsteht, darüber ist noch nichts Endgültiges bekannt. Zwar konnte O. Ruff[1] dartun, daß das sogenannte „rote" kolloidale Ferrihydroxyd, dessen anfänglicher Wassergehalt außerordentlich verschieden ist, weil er ausschließlich von dem Dampfdruck seiner Umgebung abhängt, unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen zunächst sehr langsam in wasserfreies Oxyd übergeht, das sodann — gleichzeitig mit diesem Prozeß, jedoch langsamer — Wasser aufnimmt und sich in Limonit verwandelt. Doch vermag dieses Ergebnis der Lösung unserer Frage leider nicht zu dienen, weil es sich bei der Ockerbildung gar nicht um Bildung und Umbildung eben jenes „roten", bei der Fällung von Ferrisalzlösungen durch Alkali entstehenden Hydroxydes handelt. Für sie kommen vielmehr die Eigenschaften des Hydroxydes in Betracht, das aus der Oxydation des Ferrohydrokarbonates hervorgeht und das von jenem roten Kolloid verschieden, mit ihm isomer ist, und von F. Muck[2] sowie von Tommasi[3] als „gelbes" Hydroxyd bezeichnet wurde. Über seine Umwandlung in stabile Hydrate liegen experimentelle Arbeiten noch nicht vor. Vielleicht bildet sich übrigens in den Ockern, so wie sie sich aus den Quellen abscheiden, überhaupt kein festes molekulares Verhältnis zwischen Ferrioxyd und Hydratwasser heraus und sie bleiben dauernd Kolloide, die erst bei dem — zwecks Vorbereitung für die chemische Analyse vorgenommenen — Trocknen bei 100° in jene stabilen Hydrate übergehen, auf deren Vorhandensein die Bauschanalyse schließen läßt.

Trifft diese Anschauung nicht zu, wären also demnach die stabilen Hydrate primäre Bestandteile der Ocker, dann ist vermutlich die Temperatur, bei der sie sich abscheiden, nicht ohne Einfluß darauf, ob Limonit oder Xanthosiderit entsteht; allein sie kann dann keinesfalls ausschließlich entscheidend sein, wie die Angaben

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1901, 34, 3417.
[2] Zeitschrift für Chemie 1868, 11, 41.
[3] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1879, 12, 1929.

über den Wärmegrad der betreffenden Mineralquellen in der letzten Analysentafel erkennen lassen. A. Schmidt und K. Bunte[1]) glauben auf einen Einfluß der Lösungsgenossen der Eisen-Ionen schließen zu können: Gegenwart der Ionen des Calciumhydrokarbonats soll Limonitbildung, Gegenwart der Ionen des Calciumchlorids Xanthosideritbildung begünstigen, und bei Anwesenheit von Sulfat sollen gemischte Niederschläge entstehen.

Lassen bereits all diese Betrachtungen die Mitwirkung kolloidchemischer Vorgänge bei der Ockerbildung erkennen, so zeigen weitere Forschungen, daß solchen auch noch in anderer Weise Bedeutung beizumessen ist. Die Ergebnisse, zu denen A. Schmidt und K. Bunte[2]) bei ihren Untersuchungen über die Enteisenung der Trinkwassers gelangten, lassen sich zweifellos ohne weiteres auf die hier besprochene Eisenausscheidung aus Mineralwässern übertragen. Danach führt die Oxydation des Ferro-Ions zunächst zur Bildung eines kolloidal gelöst bleibenden Ferrihydroxyds, eines „Hydrosols", das erst in einem darauffolgenden Abschnitte des Vorganges in die unlösliche „Hydrogelform" übergeführt und damit als Ocker ausgeschieden wird. Gegenwart freien Kohlendioxyds verlangsamt die Ausflockung, Berührung mit rauhen Flächen, insbesondere auch mit bereits vorhandenem Ocker beschleunigt sie, weil dem freien Kohlendioxyd Anlaß zum rascheren Entweichen geboten ist. Insbesondere aber wird die Umwandlung des Ferrihydroxyd-Hydrosols in Hydrogel durch gleichzeitig vorhandene Elektrolyte befördert, die aber im einzelnen wieder recht verschieden wirken. Die Ionen des Calciumhydrokarbonats rufen z. B. sehr deutliche Beschleunigung hervor, Ionen des Calciumchlorids kaum wahrnehmbare.

Zu ähnlichen Anschauungen gelangte G. Magri[3]) bei seiner Untersuchung des Ockers der Bäder von Lucca. Auch er nimmt an, daß zunächst ein elektro-positives Ferrihydroxyd-Hydrosol entsteht, dessen Ladung sodann durch elektronegative organische Kolloidstoffe aufgehoben wird, so daß beide Stoffarten ausfallen. In gleicher Weise wirken auch Salze und anorganische negative Kolloide (insbesondere Arsenverbindungen und Silikate) fällend. Schließlich führt der Nachweis eines merklichen Stickstoffgehaltes im Ocker zu dem Gedanken, daß an seiner Abscheidung Algenvegetationen (Crenothrix) in ähnlicher Weise beteiligt sein mögen, wie man es für die Bildung von Eisenausscheidungen im Rohrnetz der Trinkwasserversorgungen seit langem kennt.

Selbstverständlich schließen bei einer geeigneten Zusammensetzung des Mineralwassers der geschilderte Vorgang der Ockerbildung und der oben (S. 224) erörterte der Kalksinterbildung einander nicht aus, so daß die Quellenabsätze — wie schon erwähnt — vielfach nicht dem reinen Begriff des einen oder anderen der beiden Gebilde entsprechen, sondern Mischtypen darstellen. Nicht selten wechselt die Zusammensetzung des Quellenabsatzes je nach der Entfernung seines Entstehungsortes vom Quellenursprung. Am abfließenden Mineralwasser werden sich zunächst nur die unmittelbar einsetzenden oxydierenden Wirkungen des atmosphärischen Sauerstoffs geltend machen, die Folgen des Entweichens von Kohlendioxyd, das einer gewissen Zeit bedarf, hingegen erst später einstellen. D. h. der Absatz nächst der Quelle wird in solchen Fällen mehr den Charakter eines Ockers, der weiter entfernt von ihr ausgeschiedene mehr den Charakter eines Kalksinters tragen. Ein treffliches Beispiel hierfür bieten die folgenden, von R. Fresenius[4]) herrührenden Analysen

[1]) Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1903, 46, 505.
[2]) Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1903, 46, 481, 505.
[3]) Chemisches Zentralblatt 1907, 78, II, 1934.
[4]) Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogtum Nassau 1851, 7, [illegible].

der Absätze des Emser Kesselbrunnens, bei denen die Unterschiede im Gehalt an Eisen, Calcium und Karbonatrest die geschilderten Beziehungen leicht erkennen lassen.

Analysen einiger Quellenabsätze.

	Emser Kesselbrunnen		Wiesbadener Kochbrunnen	
	Ocker aus dem Abfluß-kanal nächst der Quelle	Kalksinter aus dem weiter von der Quelle entfernten Sammel-becken	Traubiger Sinter aus dem Quellen-becken	Sinter aus dem Abfluß-kanal, der zum Bad-haus „Rose" führt
Calcium (Ca)	**3,182**	**36,95**	36,35	37,85
Strontium (Sr)	0,049	0,005	Spur	Spur
Baryum (Ba)	0,265	0,096	Spur	0,030
Magnesium (Mg)	0,472	2,020	0,143	0,195
Eisen, dreiwertig (FeIII)	**27,78**	**0,100**	**3,418**	**1,556**
Mangan (Mn)	0,198	0,079	Spur	0,127
Aluminium (Al)	0,373	0,045	Spur	Spur
Kupfer (Cu)	0,033	—	Spur	Spur
Blei (Pb)	0,071	—	—	—
Fluor (Fl)	—	Spur	—	—
Sulfatrest (SO_4)	0,160	—	0,000	0,153
Phosphatrest (PO_4)	3,235	0,147	Spur	Spur
Arsenatrest (AsO_4)	0,144	Spur	0,146	0,080
Karbonatrest (CO_3)	**5,967**	**60,36**	54,74	57,17
Differenz-Sauerstoff (O)	11,20	0,046	1,44	0,66
Siliciumdioxyd (SiO_2)	3,147	—	1,171	0,453
Wasser (H_2O)	0,60		2,58	1,73
Sand und Ton	34,90	0,112	—	
	100,00	99,95	100,00	100,00

Zuweilen finden sich auch da noch gewisse Andeutungen des beschriebenen Unterschieds, wo bereits der nächst dem Quellenaustritt auftretende Absatz vorwiegend aus Calciumkarbonat besteht. So bei den Wiesbadener Kochbrunnensintern, bei denen R. Fresenius[1]) die im Quellenbecken selbst abgesetzten traubigen Massen von kristallinischer Struktur und grau-rötlich-brauner Farbe immerhin noch merklich eisenreicher und calciumärmer befand als die Absätze, die sich in den Ableitungskanälen bilden, in denen das Wasser, vom Quellenbecken aus, sodann den Badhäusern zufließt (vgl. die letzte Analysentafel). Noch auffälliger tritt dies an F. Henrichs und G. Bugges[2]) Analysen der Absätze eines vom Wiesbadener Kochbrunnen ausgehenden Thermalwasserkanals hervor. Der Eisengehalt des Sinters betrug in 0,5 m Entfernung von der Quelle 8,20 %, in 16 m Entfernung 5,62 % und in 40—60 m Entfernung nur noch 0,82 %.

Die gleichen chemischen Vorgänge, wie die bei derartiger Ockerbildung sich abspielenden, werden absichtlich eingeleitet und befördert, wo es sich um die Enteisenung eines Mineralwassers (vergl. Abschnitt 8) handelt. Und weiter stimmen mit

[1]) Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogtum Nassau 1850, 6, 184.
[2]) Chemiker-Zeitung 1912, 36, 473.

[illegible] auch jene ungewollten [illegible], die sich an dem auf Flaschen gefüllten und versandten Mineralwasser ereignen, bei dem unter dem oxydierenden Einfluß der beim Abfüllen hinzugetretenen geringen Luftmengen häufig binnen kurzem eine praktisch nahezu vollständige Ausscheidung des Ferro-Ions in Gestalt von Ferrihydroxyden eintritt. In alter und neuerer Zeit[1] ist dieser Rückgang der abgefüllten Eisenkarbonatwässer und die dadurch bedingte Entwertung Gegenstand der Prüfung und der Klagen gewesen; wir erörtern weiter unten (Abschnitt 9) noch die technische Seite der Frage und die Mittel zur Abhilfe.

Völlig abweichend ist der Chemismus der Ockerbildung bei den Vitriolquellen. Zwar beginnt sie gleichfalls mit einer Oxydation des Ferro-Ions zu Ferri-Ion durch den Sauerstoff der hinzutretenden Luft, aber der weitere Verlauf ist dann anders als bei den Hydrokarbonat-Ion-haltigen Wässern, und demnach ist auch der Ocker selbst ganz anders zusammengesetzt. Ferrihydroxyde scheiden sich nicht als solche ab, sondern sie vereinigen sich mit Sulfat-Ion, und schwer lösliche basische Ferrisulfate fallen aus. Reagiert das Mineralwasser — wie so viele Vitriolquellen — von Haus aus sauer, so schiebt sich vor die Bildung solcher Niederschläge erst eine andere Umsetzungsstufe ein. Es werden zunächst die vorhandenen freien Wasserstoff-Ionen, infolge Übergangs der Eisen-Ionen aus dem zweiwertigen in den dreiwertigen Zustand, abgesättigt: die Azidität des Mineralwassers geht zurück und verschwindet schließlich ganz

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} + O = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O,$$

und erst mit erreichter Neutralität ist der Zustand hergestellt, bei dem weiterer Fortschritt der Oxydation zur Bildung und zum Niederfallen der basischen Sulfate führt.

Diese Ocker aus Vitriolquellen sind offenbar nicht chemisch scharf gekennzeichnete Individuen. Davon überzeugen leicht die Ergebnisse der Versuche, die F. Muck[2] über die Veränderungen von Eisenvitriollösungen an der Luft anstellte, bei denen er also die Vorgänge im Laboratorium verfolgen konnte, deren Ablauf in der Natur uns hier beschäftigt. Er fand, daß die Zusammensetzung des Absatzes ständig wechselt, und daß im allgemeinen das Molekelverhältnis von Eisen zu Sulfat-Ion sich um so mehr zugunsten des ersteren verschiebt, je längere Zeit die Eisenvitriollösung der Luft ausgesetzt ist, daß also die späteren Absätze minder basisch sind als die früher entstandenen. Ob es sich hierbei um Gemenge verschiedener Verbindungen in wechselnden Verhältnissen handelt oder um Kolloidgebilde, die wechselnde Mengen Ferrihydroxyd niederreißen, das ist noch unentschieden.

Eine weitere Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung derartiger „Sulfatocker" — wie man sie im Gegensatz zu den gewöhnlichen Ockern nennen könnte — ergibt sich daraus, daß in ihre Zusammensetzung noch einige andere schwer lösliche Stoffe mit eingehen können. Zu ihnen gehören nicht nur Ferriarsenat und Ferriphosphat, sondern zuweilen auch Alkali- und Erdalkalisulfate, die dann vermutlich mit den basischen Ferrisulfaten zu schwer löslichen Doppelsalzen vereinigt sind. Um einen Begriff von dem Ausmaß zu geben, das die besprochenen Vorgänge erreichen können, führen wir an, daß die Arsen-Vitriolquellen von Srebrenica Ockerschichten von mehreren Metern Mächtigkeit abgesetzt haben, deren Gesamtmasse auf 200 000 Doppelzentner geschätzt wird. Die Guberquelle überstrahlt einen mächtigen, von

[1] A. Struve, Annalen der Struveschen Brunnenanstalten 1841, 1, 90. — R. Fresenius, Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogtum Nassau 1855, 10, 27. — J. Riban, Comptes rendus de l'académie des sciences 1892, 114, 1483.

[2] Journal für praktische Chemie 1866, 99, 103.

ihr aufgebauten Ockerkegel, und die Velika Kiselica hat einen 6 m hohen, oben 10 m, an der Grundfläche 25 m breiten Ockerkegel aufgebaut.[1])

Anders geartet als diese Sulfatocker sind Absätze, die gelegentlich durch einfache Verdunstung und Kristallisation aus Vitriolquellen entstehen. So beobachteten E. Ludwig und R. von Zeynek[2]) als Neubildung der Starkquelle von Levico kleine säulenförmige Kristalle, die an den Wänden der 150 m langen, 2 m hohen und 1 m breiten Grotte, in der die Quelle entspringt, in großer Anzahl als drusiger Überzug auftreten. Sie dürften wohl durch Auskristallisieren aus herabsickerndem Mineralwasser entstanden sein. Ihre Zusammensetzung entspricht einer isomorphen Mischung von der Formel $(Mg, Zn, Fe) SO_4 + 7 H_2O$, in der freilich das Eisen weit hinter dem Magnesium und auch hinter dem Zink zurücktritt. Überdies enthalten sie Spuren von Kupfer, Kobalt und Natrium.

Mangano-Ion. Mangan ist in den Mineralwässern nur in Form des zweiwertigen Mangano-Ions zugegen; in seiner dreiwertigen Stufe, als Mangani-Ion, ist es weder neben Hydrokarbonat-Ion noch auch neben Sulfat-Ion oder Chlor-Ion beständig, neben letzteren auch nicht bei Gegenwart freien Wasserstoff-Ions. Das hängt damit zusammen, daß Manganisalz in wäßriger Lösung praktisch vollständig in Manganosalz, freie Säure und unlösliches Manganperhydroxyd gespalten wird.[3]) Der Vorgang kann etwa durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$2 Mn^{\cdot\cdot\cdot} + x H_2O = Mn^{\cdot\cdot} + 4 H^{\cdot} + MnO_2 (x-2) H_2O.$$

Demnach kann Mangan in seiner dreiwertigen Stufe, im Gegensatz zum Eisen, auch in Vitriolquellen nicht vorkommen. Anderseits herrscht insofern wiederum Übereinstimmung mit den Ionen des Eisens, als Mangano-Ion, wie Ferro-Ion, durch die gleichzeitige Gegenwart von Hydrokarbonat-Ion eine verhältnismäßig niedrige Begrenzung seiner Konzentration erfährt, während es in den Hydrokarbonat-Ion-armen oder -freien Vitriolquellen in erheblicher Menge sich finden kann.

Zahlenmäßige Angaben über das Löslichkeitsprodukt des Manganohydrokarbonats lassen sich, mangels experimenteller Unterlagen, nicht machen; wir wissen eben nur, daß es sehr klein ist. Dagegen lassen gewisse, hier nicht weiter zu erörternde Beziehungen zwischen der Löslichkeit des Manganohydroxyds und des Manganokarbonats den Schluß zu, daß Mangano-Ion mit Hydrokarbonat-Ion zu komplexen Ionen $HCO_3 . Mn^{\cdot}$ zusammentritt, entsprechend den komplexen Magnesium-Ionen (S. 234).

Die Mengen Mangano-Ion, die neben Hydrokarbonat-Ion in Mineralquellen sich finden, erreichen meist noch nicht einmal die Beträge, in denen Ferro-Ion vorkommt. Oft handelt es sich nur um Bruchteile von Milligrammen; eine Überschreitung von 0,005 g in 1 kg kommt schon nicht allzu häufig mehr vor, und der Gehalt des Eisensäuerlings von Gruben bei Scharfenberg bei Meißen (0,0299 g in 1 kg) bedeutet eine fast alleinstehende Ausnahme. In den angegebenen kleinen Mengen ist aber Mangano-Ion ziemlich weit verbreitet. Es dürfte bei besonders darauf gerichteter Nachprüfung wohl in manchem Mineralwasser noch aufzufinden sein, dessen bisherige Analyse keine darauf bezüglichen Angaben enthält, und des weiteren ist man neuerdings immer mehr zu der Überzeugung gelangt, daß es auch ein regelmäßiger

[1]) E. Ludwig, Chemisches Zentralblatt 1890, **61**, II, 868.

[2]) Wiener klinische Wochenschrift 1898, **11**, 635.

[3]) L. Carius, Liebigs Annalen der Chemie 1856, **98**, 63; H. Rose, Poggendorffs Annalen der Physik 1858, **105**, 289; B. Franke, Journal für praktische Chemie 1887 [N. F.], **36**, 451, 458.

Bestandteil sehr vieler gemeiner Wässer ist.[1] Zwischen seiner Konzentration und der des gleichzeitig vorhandenen Ferro-Ions besteht keine gesetzmäßige Beziehung; in der Regel wird das letztere, da ihm im allgemeinen höhere absolute Konzentrationen zugänglich zu sein scheinen, auch der relativen Menge nach überwiegen. Doch wird gelegentlich auch einmal mehr Mangano-Ion als Ferro-Ion angetroffen.

Im Gegensatz zum Manganohydrokarbonat ist das Manganosulfat äußerst leicht löslich. 1 kg der bei 18° gesättigten Lösung enthält 2474 Millimol $MnSO_4$; für die Größenordnung des scheinbaren Löslichkeitsproduktes ergibt sich der Wert $9{,}7 \cdot 10^6$ Milligramm-Ion/Liter. Danach wäre theoretisch die Möglichkeit sehr erheblicher Mangano-Ion-Konzentrationen in Hydrokarbonat-Ion-freien Mineralwässern, insbesondere also in Vitriolquellen, gegeben; praktisch tritt sie aber nur in geringem Maße in Erscheinung, offenbar weil manganhaltige Mineralien, trotz der Häufigkeit ihres Vorkommens, doch nur selten in quantitativ erheblicher Menge an dem Aufbau der Gesteinschichten beteiligt sind. So finden wir auch in den Vitriolquellen meistens nur dieselben kleinen Mangano-Ion-Mengen wie in den Ferrokarbonatquellen, und nur zuweilen zeigen sich höhere Gehalte, die aber kaum 0,100 g in 1 kg übersteigen dürften und wohl immer geringer sind als die gleichzeitig vorhandene Menge Eisen-Ionen. Wir geben im folgenden einige kennzeichnende Beispiele.

Gehalt einiger Vitriolquellen an Mangano-Ion.

	Gramm in 1 kg
Bad Lausick, Hermannsquelle	0,00007
Srebrenica, Guberquelle	0,0002
Levico, Schwachquelle	0,00044
Auteuil, Vitriolquelle	0,0053
Levico, Starkquelle	0,00527
Alexisbad, Selkebrunnen	0,00014
Roncegno, Vitriolquelle	0,0153
San Orsola, stärkere Quelle	0,0182
Ronneby, Ekholtsquelle[2]	0,0326
Arnotal, Acqua delle piazzuole[3]	0,0531
Kennedale (Texas), Vitriolquelle[4]	0,0857

Der mehrfach erwähnte Umstand, daß keine gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Eisen-Ionen und Mangano-Ion bestehen, bringt es mit sich, daß letzteres gelegentlich einmal, sofern nur Hydrokarbonat-Ion abwesend ist, in der dadurch ermöglichten höheren Konzentration auch in eisenarmen Quellen vorkommen kann. Wirklich kennen wir neben den eben angeführten Vitriolquellen, die ja eine Unterabteilung der Eisenquellen sind, auch andere Wässer mit vorwiegendem Sulfat-Ion, die eisenarm sind und dennoch reichlichere Mengen Mangano-Ion enthalten. Wir führen als Beispiele dieser immerhin verhältnismäßig seltenen Abart die Analysen zweier manganreicher echter Bitterwässer vor, die der Quelle du Frayssé II zu Cransac (Aveyron)[5] und die der Bitterquelle von Mirosčevac in Serbien.[6]

[1] Vgl. H. Lührig, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1907, **13**, 454.
[2] N. P. Hamberg, Journal für praktische Chemie 1860, **80**, 386.
[3] E. Bechi, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1872, **5**, 292.
[4] G. Novy, Chemisches Zentralblatt 1888, **59**, 193.
[5] A. Carnot, Comptes rendus de l'académie des sciences 1890, **111**, 192.
[6] M. T. Leko, Chemisches Zentralblatt 1898, **69**, II, 228.

	Cransac Quelle du Fraysse II	Mirasclevre Bitterquelle
1 kg des Mineralwassers enthält Gramm:		
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,0064	—
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	0,011	—
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,295	0,4365
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,2623	0,6457
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	—	0,0077
Ferri-Ion ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$)	0,0017	—
Mangano-Ion ($Mn^{\cdot\cdot}$)	**0,0565**	**0,115**
Aluminium-Ion ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$)	0,0447	0,0024
Kupfer-Ion ($Cu^{\cdot\cdot}$)	—	0,0008
Nitrat-Ion (NO_3')	0,106	—
Chlor-Ion (Cl')	0,018	—
Sulfat-Ion (SO_4'')	1,880	4,334
meta-Kieselsäure (H_2SiO_3)	0,068	—
	2,710	5,637

Mangano-Ion beteiligt sich in ähnlicher Weise wie Ferro-Ion an der Ocker- und Sinterbildung, insofern es in hydrokarbonat-alkalischer Lösung gleichfalls einer Oxydation anheimfällt, durch die es in Hydrate des Manganioxyds und des Manganperoxyds übergeführt wird[1]), die dann, als praktisch unlöslich, ausfallen. Einzelheiten des Vorganges sind noch nicht aufgeklärt. Im allgemeinen scheint die Oxydation des Mangano-Ions durch den Luft-Sauerstoff erheblich langsamer vorzuschreiten als die des Ferro-Ions; vielleicht bedarf sie auch erst eines weitgehenden Entweichens des freien Kohlendioxyds und der infolgedessen einsetzenden Spaltung des Hydrokarbonat-Ions als Vorbedingung. Überdies wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ferro- und Mangano-Ion — wie L. Dieulafait auf Grund des thermochemischen Verhaltens wahrscheinlich machte — zunächst nur das erstere und dann erst das zweitgenannte oxydiert. Endlich beweisen Erfahrungen an Entmanganungsanlagen bei Trinkwasserwerken[2]), daß eine beschleunigte Abscheidung erst dann eintritt, wenn bereits eine gewisse Menge Manganschlamm sich gebildet hat, der offenbar als Sauerstoffüberträger bei der Oxydation dient.

Infolge aller dieser Umstände ist die Ausscheidung manganhaltiger Absätze nicht in dem Sinne ein Gebilde der näheren Umgebung des Quellenaustrittes, wie wir das oben (S. 249) für die Eisenocker erkannten. So fanden z. B. R. Ludwig und G. Theobald[3]) in dem Ocker, der sich am Anfange des zuvor erwähnten (S. 226) Nauheimer Solgrabens abgesetzt hatte, nur 1,47 % Mangan, dagegen in dem dunkelbraunen Kalksinter, der sich in 280 m Entfernung vom Anfange des Grabens abgeschieden hatte, mehr als die doppelte Menge, nämlich 3,82 % Mangan. Ähnliche Beziehungen ergeben die oben (S. 250) mitgeteilten Analysen des Wiesbadener Kochbrunnensinters; beim Emser Kesselbrunnen (vgl. gleichfalls S. 250) nahm der absolute Mangangehalt zwar mit dem größeren Abstand vom Quellenbecken ab, das relative Verhältnis Fe : Mn hingegen verschob sich zugunsten des Mangans.

In der Regel ist der Mangangehalt der Quellenabsätze nur gering, wie auch die eben aufgezählten Beispiele beweisen; in einzelnen Fällen erreicht er aber eine solche Höhe, daß man geradezu von „Manganocker" zu sprechen berechtigt ist. Sehr

[1]) L. Dieulafait, Comptes rendus de l'académie des sciences 1885, **101**, 611, 677.

[2]) J. Tillmans und O. Heublein, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1914, **27**, 253.

[3]) Poggendorffs Annalen der Physik 1852, **87**, 99.

1821 analysierte H. Braconnot[1]) einen solchen von Luxeuil. Er enthielt 18 % Mangan und bekleidete in Gestalt einer schwärzlichbraunen, teilweise schmierigen Masse die Wände der Quellenbecken der dortigen Thermen, so daß sie gleichsam wie gefirnißt erschienen. Auch C. Kersten[2]) beschrieb einen ähnlichen Ocker, der sich in den tieferen Gezeugstrecken der Grube Himmelfahrt bei Freiberg als ein 4—8 mm starker Überzug auf Gneis aus den Grubenwässern abgesetzt hatte und 17,4 % Mangan enthielt. Noch viel manganreicher war ein solcher von Buxton (Derbyshire), den J. C. Thresh[3]) untersuchte. Die dortige Quelle steigt in eine Piszine auf, deren Boden durch ein Pflaster aus gelochten Marmorplatten, durch die das Wasser in das Bad eintritt, gegen das eigentliche Quellenbecken abgegrenzt ist. Die Unterseite der Platten erwies sich, beim Abheben, mit einer 3—6 mm dicken Schicht eines außerordentlich feuchten dunkelbraunen Schlammes überzogen. Dieser enthielt, in bei 120° getrocknetem Zustande, 51,22 % Mangan und 14,13 % „aktiven" Sauerstoff, welche Werte so zu deuten sind, daß der getrocknete Absatz aus 72,5 % Manganperoxyd (MnO_2) und überdies noch aus 7,8 % Manganoxyd (Mn_2O_3) besteht. Sonstige wesentliche Bestandteile waren Calcium, Magnesium und Karbonatrest; der Gehalt an „chemisch gebundenem" Wasser betrug nur 3,93 %. Von ähnlicher Beschaffenheit sind auch die dünnen schwarzen Überzüge von Reissacherit, einer Art Braunstein, die sich auf den im Wasser der Gasteiner Quellen liegenden Steinen absetzen[4]).

Die Quellen, aus denen sich diese Manganocker absetzten, sind nur schwach mineralisiert. Die Wässer von Luxeuil sind einfache warme Quellen oder schwache Kochsalzthermen mit einem Gesamtgehalt an gelösten festen Stoffen von 0,4—1,2 g in 1 kg, die Quellen von Buxton bzw. von Gastein sind gleichfalls einfache warme Quellen, beide mit 0,4 g gelösten festen Stoffen in 1 kg. Ihrer ganzen Zusammensetzung nach lassen sie die Bildung irgendwie gearteter Absätze gar nicht erwarten; auch ihr Mangangehalt ist niedrig. Die Reservoirquelle des großen Bades zu Luxeuil enthält 0,0019 g, die Therme von Buxton 0,0014 g, die Gasteiner Hauptquelle sogar nur 0,00014 g Mangano-Ion in 1 kg. Solcher Feststellung über die Eigenart dieser Mineralwässer verknüpft sich die Tatsache, daß auch andere mineralstoffarme natürliche Wässer, nämlich gemeine Trinkwässer, vielfach Manganocker von völlig der gleichen Zusammensetzung wie die hier beschriebenen absetzen. Schon Leuchs[5]) beobachtete 1840 ihre massenhafte Bildung in einem in Felsen gehauenen Süßwasserkanal, der von Rechenberg bei Nürnberg bis in die Nürnberger Laufertorgräben lief. Seitdem sind sie immer wieder aufgefunden und analysiert worden, zuletzt von A. Bömer[6]), von E. von Raumer[7]) und von A. Beythien, H. Hempel und L. Kraft.[8]) C. A. Neufeld[9]) vermutet nicht mit Unrecht, daß die Entstehung solcher Absätze aus Brunnenwässern nicht so sehr an rein chemische Vorgänge als vielmehr an biologische geknüpft ist, insbesondere an die Mitwirkung von Fadenbakterien, von denen bereits früher D. D. Jackson eine Crenothrix manganifera beschrieben hat, die in ihren Scheiden Manganhydroxyde aufzuspeichern vermag.

1) Annales de chimie et de physique 1821 (2 sér.), 18, 221.
2) Journal für praktische Chemie 1841, 22, 1.
3) Journal of the chemical society 1881, 39, 388; 1882, 41, 117.
4) H. Mache, Wiener Monatshefte für Chemie 1905, 26, 349.
5) Journal für praktische Chemie 1840, 21, 399.
6) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1898, 1, 401.
7) Zeitschrift für analytische Chemie 1903, 42, 598.
8) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1904, 7, 218.
9) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1904, 7, 478.

gleichwie die bekannte Eisen-Crenothrix Ferrihydroxydabscheidungen vermittelt. Man geht kaum fehl, wenn man ähnliches auch für die beschriebenen Gebilde an Mineralquellen annimmt.

Aluminium-Ion. Über die Beziehungen des Aluminium-Ions zum Hydrokarbonat-Ion lassen sich zahlenmäßige Angaben nicht machen, da genaue Versuche in dieser Richtung noch nicht angestellt sind. Immerhin liegt eine Reihe von Erfahrungen vor, die den Schluß rechtfertigen, daß Aluminiumhydrokarbonat praktisch unlöslich oder doch zum mindesten sehr schwer löslich ist. Das geht aus einigen älteren Untersuchungen über das Verhalten frisch gefällten Aluminiumhydroxydes gegen kohlendioxydgesättigtes Wasser hervor, und das lehren auch die Erscheinungen bei der Vermischung von Aluminiumsalzlösungen mit Alkalikarbonatlösungen. Dabei entstehen Niederschläge von der Zusammensetzung mehr oder minder basischer Aluminiumkarbonate, die bei Überschuß des Fällungsmittels nur in sehr geringem Betrage sich wieder auflösen. Zugleich entweicht Kohlendioxyd, das mit dem Karbonat-Ion des überschüssigen Alkalisalzes Hydrokarbonat-Ion bildet.

Ist demnach unter den Bedingungen solcher Versuche Aluminium-Ion neben Hydrokarbonat-Ion nur in sehr geringem Maße in Lösung beständig, so gilt das natürlich auch für die Mineralwässer: ein Schluß, der durch die Ergebnisse chemischer Analysen derselben voll bestätigt wird.[1] Für viele Mineralwässer kommt überdies als konzentrationseinschränkend auch das Hydrophosphat-Ion in Betracht, das Aluminium-Ion als normales oder basisches Orthophosphat ausfällt, neben dem es also gleichfalls nicht in irgend wesentlicher Menge in Lösung vorhanden sein kann.

So erklärt es sich, warum in so vielen Quellen überhaupt kein Aluminium-Ion nachgewiesen werden konnte, und weshalb in den meisten übrigen seine Menge sehr gering ist, so daß sie nur in Ausnahmefällen mehr als 0,001 g in 1 kg beträgt. Und dabei ist noch nicht einmal sicher, daß in allen Fällen, in denen der Analytiker Aluminium-Ion gefunden hat, dasselbe auch wirklich ein Bestandteil des Mineralwassers war und nicht vielmehr aus den benutzten Gerätschaften bei Ausführung der Analyse herausgelöst worden ist. Hat der Chemiker bis zur Abscheidung des Aluminium-Ions in der zur Wägung bestimmten Form nicht ausschließlich Geräte aus Platin verwendet, so ist das Ergebnis in dieser Beziehung verdächtig.

Da Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat hohe Löslichkeitsprodukte besitzen, so kann man in den praktisch von Hydrokarbonat-Ion und Hydrophosphat-Ion freien Wässern auch eine höhere Aluminium-Ion-Konzentration erwarten. In erster Linie trifft das für Vitriolquellen zu, unter denen man deshalb zuweilen auch eine entsprechende Unterabteilung „Alaunquellen" unterscheidet. Die Analysentafel auf S. 245 zeigt, daß die theoretischen Erwartungen hinsichtlich des Aluminium-Ion-Gehaltes schließlich in der Natur nur in recht bescheidenem Maße erfüllt sind. Gehalte von mehr als 0,2 g in 1 kg sind schon selten, und 0,8 g sind in einem vereinzelten Ausnahmefall (Vitriolquelle vom Kap der guten Hoffnung)[2] als Höchstwert beobachtet, während eine bei 18° gesättigte Aluminiumsulfatlösung 41,57 g Aluminium-Ion in 1 kg enthält.

[1] Die Angabe Fr. von Fillingers (Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1908, 16, 234), daß alkalische Mineralwasser metallisches Aluminium bei Kochhitze „lösen", steht nur scheinbar im Widerspruch mit den oben gemachten Ausführungen. Sieht man genauer zu, so beweisen von Fillingers Versuche nur einen Angriff des Aluminiums durch das Mineralwasser; der Beweis, daß es sich wirklich um Auflösung handelt, ist nicht erbracht.

[2] O. Hübner, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 1878, 11, 229.

Die theoretischen Vorbedingungen einer höheren Aluminium-Ion-Konzentration können, außer bei Vitriolquellen, auch bei Bitterquellen und erdmuriatischen Quellen erfüllt sein, und wir treffen sie deshalb auch vereinzelt bei solchen an. So z. B. bei den beiden manganhaltigen Bitterquellen, deren Analysen wir auf S. 254 mitteilten, ferner bei dem erdmuriatischen Behringer Brunnen zu Suderode (0,066 g in 1 kg) und bei der öfter erwähnten erdmuriatischen Solquelle von Conrantville (0,063 g in 1 kg).

Alles in allem sehen wir, daß die Verbreitung des Aluminiums in den Mineralquellen eine sehr geringe ist und demnach in auffälligem Gegensatz zu seinem Anteil am Aufbau der festen Erdrinde steht, der nach F. W. Clarkes Schätzungen zu 7,84 % zu bemessen ist. Dieser Gegensatz wird nicht ausschließlich durch die in den Vordergrund unserer Darstellungen gestellten maßgebenden Löslichkeitsprodukte bedingt. Er hängt auch damit zusammen, daß das Aluminium zumeist in Gestalt von Silikaten gesteinsbildend auftritt, die an sich schwer löslich sind, und deren Verwitterungsprodukte der Gruppe der Tone angehören, also gleichfalls schwer löslich sind. Fast nur da, wo in alaunschieferähnlichen verwitternden Schichten die aufschließende Wirkung der freien Schwefelsäure sich einstellt, ist Gelegenheit zur Aufnahme größerer Aluminium-Ion-Mengen in Grund- und Quellwässer gegeben.

Seltenere Kationen. Das Vorkommen zahlreicher, bisher hier noch nicht besprochener Kationen, namentlich solcher der Schwermetalle hat J. Bardet[1]) in großer Verbreitung dargetan. Er unterzog die Abdampfungsrückstände von 54 verschiedenen französischen Mineralquellen einer spektroskopischen Untersuchung. Am häufigsten wurde hierbei, abgesehen von den bekannten Bestandteilen, Blei-Ion gefunden, das in allen Mineralquellen vorkam. Silber und Zinn fanden sich in den meisten, dann kommen Germanium und Gallium. Außerdem wurden beobachtet: Molybdän und Kupfer häufig, Wismut, Zink und Beryllium minder häufig und endlich Antimon, Kobalt, Chrom, Quecksilber, Nickel, Gold, Thallium, Vanadium und Wolfram verhältnismäßig selten.

Eine ganze Anzahl dieser Stoffe hat man schon längst als Bestandteile der Mineralwässer gekannt und einige von ihnen — Zink-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Blei-Ion — unmittelbar bei der ausführlichen Analyse in den Wässern aufgefunden und der Menge nach quantitativ bestimmt. Wir geben auf S. 258 eine Übersicht über die Ergebnisse einer Anzahl derartiger Ermittlungen.

Die Mengen, in denen diese Schwermetall-Ionen auftreten, sind sämtlich nicht sehr groß; die höheren unter den beobachteten Konzentrationen finden sich in der Regel bei Vitriolquellen (vgl. Levico, Linda, Roncegno, Ronneby, San Orsola), insbesondere bei sauren Vitriolquellen: eine Beziehung, die chemisch-geologisch außerordentlich leicht sich verknüpfen läßt. Nach unseren Erfahrungen tritt unter den Schwermetall-Ionen dem Analytiker am häufigsten das Zink-Ion in quantitativ bestimmbaren Mengen entgegen; in einzelnen Fällen ist deren Größenordnung nicht mehr unerheblich, z. B. in der Starkquelle zu Levico.

Über sehr eigenartige, besonders zinkreiche Wässer berichtet W. F. Hillebrand.[2]) Es sind das Quellen zwischen Joplin und Seneca in der Grafschaft Newton, Südwest-Missouri: Quellen, aus denen sich an Ort und Stelle oder beim Aufbewahren des Wassers in der Flasche ein Niederschlag abscheidet, der eine deutliche Reaktion auf Cad-

1) Zeitschrift für analytische Chemie 1914, **53**, 218.
2) Chemisches Zentralblatt 1892, **63**, I, 962.

	Zink-Ion	Kobalt-Ion	Nickel-Ion	Kupfer-Ion	Blei-Ion
	Gramm in 1 Kilogramm				
Aachen, Schwertbadquelle	—	—	—	0,000067	—
Alexisbad, Ernaquelle	—	—	—	0,002688	—
Birresborn, Lindenquelle	0,000129	—	—	—	—
Hersfeld, Lullusbrunnen	0,004204	—	—	—	—
Höllensprudel	0,000042	0,00008	0,000029	—	—
Homburg, Stahlquelle	—	0,000012	—	—	—
Kainzenbad, Kainzenquelle	—	—	—	0,000066	0,00005
Karlsbad, Sprudel	0,00006	—	—	—	—
Kreuznach, Elisabethquelle	0,000273	—	—	—	—
Viktoriaquelle	0,000143	—	—	—	—
Langenau (Schles.), Eisenquelle	—	—	0,000029	—	—
Levico, Starkquelle	0,128	—	—	0,0289	0,00130
Schwachquelle	0,00795	—	—	—	—
Liebwerda, Christiansquelle	—	—	—	0,00013	—
Stahlquelle	—	—	0,00012	0,00012	—
Linda, Mosenticlquelle	0,05580	—	0,00522	0,00296	—
Maffersdorf, Säuerling	—	0,000026	0,000422	—	—
Orb, Martinsquelle	0,000217	—	—	—	—
Pyrmont, Salztrinkquelle	0,000215	—	—	—	—
Rappoltsweiler, Karolaquelle	0,000502	—	—	—	—
Roncegno, Vitriolquelle	—	0,00231	0,00255	0,0116	—
Ronneburg, Eulenhöfer Quelle	0,000030	—	0,000024	—	—
Ronneby, Ekholtsquelle	—	0,003394	0,002365	—	—
Alte Quelle	—	0,000428	0,000736	—	—
San Orsola, Stärkere Quelle	—	—	0,00021	0,00091	—
Sinzig, Fontinalis-Sprudel	0,000147	—	—	—	—
Tharandt, Sidonienquelle	—	—	—	0,00008	—

minium, Blei und Kupfer gibt und im übrigen aus basischen Sulfaten von Zink, Aluminium und Eisen besteht. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach, müßte man diese Quellen geradezu als Zinkvitriolquellen bezeichnen. Zwei von ihnen enthielten

	I	II
	g in 1 kg	
Gesamtmenge der gelösten festen Stoffe	0,5392	0,3792
Zink-Ion	0,1296	0,1374
Cadmium-Ion	0,0005	—

Außer Zink-Ion sind nur noch Calzium-, Sulfat- und Hydrokarbonat-Ion in beachtenswerter Menge zugegen. Das Zink stammt nach Hillebrand zweifellos von Zinkblende ab, die, wenn auch nicht in der unmittelbaren Nachbarschaft, so doch in nicht bedeutender Entfernung in abbauwürdiger Menge bekannt ist.

Wie in diesem besonderen Fall, so gehen die Schwermetalle auch in den Fällen, in denen sie in den normalen weit niedrigeren Mengen bleiben, in die Absätze der Quellen über. In diesen reichern sie sich an; sie können deshalb darin weit leichter aufgefunden und quantitativ bestimmt werden als in den Wässern selbst, und so sind sie aus ihnen schon recht lange bekannt. F. A. Walchner[1]) fand Kupfer in den Ockern zahlreicher Mineralquellen auf und H. Will[2]) konnte Kupfer, Blei, Zinn

[1]) Liebigs Annalen der Chemie 1847, **61**, 205.
[2]) Liebigs Annalen der Chemie 1847, **61**, 192.

Antimon (neben reichlich Arsen) in den Ockern der Rippoldsauer erdig-salinischen Eisensäuerlinge quantitativ bestimmen. Alle ockerartigen Absätze anderer Mineralquellen, die er sich verschaffen konnte, zeigten stets einen ähnlichen Metallgehalt; namentlich fehlte (Arsen und) Zinn in keinem einzigen. Ähnliche Erfahrungen sind auch später von anderen Analytikern gemacht worden. Beispielsweise fanden R. Fresenius und E. Hintz im Sinter des Pyrmonter Brodelbrunnens 0,004% Kobalt und Nickel, 0,011% Kupfer und 0,011% Antimon, im Sinter der Eulenhöfer Quelle zu Ronneburg 0,024% Blei und 0,028% Silber.[1])

Wir reihen all diesem noch einige Einzelbemerkungen über besonders auffällige Vorkommnisse an, und beschränken uns hierbei — wie auch im Vorstehenden bereits — nicht auf Kationen, sondern besprechen gleich diejenigen selteneren Stoffe mit, von denen es noch nicht sicher ist, ob sie als Kationen oder Anionen auftreten, wie das Germanium oder das Zinn, und endlich sogar solche, die — wie Antimon und Selen — ziemlich sicher Anionengestalt haben, von denen wir aber noch nicht wissen, wie diese näher aussieht.

Quecksilber wollte man schon vor einer Reihe von Jahren in der Felsenquelle (Source du Rocher) zu St. Nectaire, Puy-de-Dome, aufgefunden haben; eine Behauptung, die J. Lefort[2]) als irrig erwies. Seitdem ist es E. Hintz[3]) gelungen, in einem spanischen muriatischen Bitterwasser, der San Anton-Quelle zu Orihuela, Quecksilber nicht nur mit Sicherheit nachzuweisen, sondern dasselbe auch quantitativ zu bestimmen. Seine Menge betrug 0,0000012 g Merkuri-Ion ($Hg^{\cdot\cdot}$) in 1 kg Mineralwasser.

Thallium hat R. Böttger[4]) in den Mutterlaugensalzen — d. h. in den bei Winterkälte aus den Mutterlaugen sich abscheidenden Salzen — der Nauheimer, Orber und Dürrenberger Saline, also in Anreicherungsprodukten der dortigen Mineralquellen, nachgewiesen. Seitdem ist es mehrfach von R. Fresenius, R. Bunsen und E. Ludwig auch in anderen Mineralwässern beobachtet worden.

J. Bardet[5]) hat das von ihm zuvor schon spektroskopisch nachgewiesene Germanium danach aus dem Wasser von Vichy auch in Substanz abscheiden können. Bei der Verarbeitung von 250000 Litern Vichywasser wurden 0,050 g Germaniumoxyd erhalten, entsprechend einem Gehalte von 0,00000017 g Germanium in 1 kg.

Von der großen Verbreitung des Zinns in Quellsintern haben wir bereits gesprochen; ein Opalsinter einer Therme von Ayer-Panas zu Selangor auf der Malayischen Halbinsel[6]) verdient jedoch noch besondere Erwähnung. Er bestand aus hydratischer Kieselsäure, enthielt aber neben 91,8% Siliziumdioxyd (SiO_2) und 7,5% Wasser noch 0,5% Stannioxyd (SnO_2) in Gestalt kleiner schwarzer Zinnstein-Dendriten.

Wismut konnte u. a. von Th. Poleck im Eisenocker des Flinsberger Oberbrunnens in einer Menge von 0,005% quantitativ ermittelt werden.

Über ein besonders antimonreiches Mineralwasser von Schüpfheim im Kanton Luzern liegen Angaben von J. Baur[7]) vor. Im Wasser selbst fand er in 1 kg 0,0008 g Antimon (Sb) auf; außerdem besagen seine Mitteilungen, daß in der je 1 kg Wasser

[1]) Deutsches Bäderbuch 1907, S. 258 u. 371.
[2]) Bulletin de l'académie de médecine 1880.
[3]) San Anton-Quelle zu Orihuela, Provinz Alicante (Spanien). Wiesbaden 1910, S. 14.
[4]) Journal für praktische Chemie 1863, 89, 378; 90, 145.
[5]) Chemisches Zentralblatt 1914, 85, II, 18.
[6]) St. Meunier, Comptes rendus de l'académie des sciences 1890, 110, 1083.
[7]) Jahrb. f. prakt. Pharmazie 1845, 10, 4.

entsprechenden Menge des von ihm abgesetzten Schlammes weitere 0,116 g Antimon enthalten sein sollen. Nach Meyer-Ahrens[1] hat Bolley im Jahre 1846 in derselben Quelle gleichfalls einen namhaften Antimongehalt nachweisen können; später, und insbesondere bei im Jahre 1853 an der Quelle selbst angestellten Untersuchungen ist aber nichts wieder davon gefunden worden.

Endlich erwähnen wir noch das Vorkommen von Selen. E. Ludwig und J. Mauthner[2] konnten aus der mit Salzsäure angesäuerten Mutterlauge des Karlsbader Sprudels mittels Stannochlorid einen hellroten Niederschlag erhalten, der alle charakteristischen Reaktionen des Selens zeigte. 5—6 Liter Sprudellauge genügten, um so viel Selen darzustellen, daß man damit bequem alle wesentlichen Reaktionen desselben wiederholt anstellen konnte. Später hat dann F. Taboury[3] in den Quellen St. Savin, St. Cyprien und Degeorlin zu La Roche Posay, Dépt. Vienne Selen quantitativ bestimmen können; seine Menge betrug in allen drei Fällen je 0,0002 g in 1 Liter.

Wasserstoff-Ion. Die meisten Mineralwässer reagieren gegen Phenolphtalein und Lakmus sauer; nur wenige, von denen auf S. 275 näher gehandelt werden wird, zeigen wirklich alkalische Reaktion. Abgesehen von diesen, enthalten demnach die Mineralwässer sämtlich freies Wasserstoff-Ion in einer Konzentration, die die Wasserstoff-Ionen-Konzentration des reinen Wassers ($0,8 \cdot 10^{-4}$ mg-Ion/l bei 18°) übersteigt. Bei den meisten von ihnen handelt es sich aber doch nur um die schließlich recht geringen Mengen, die von der Dissoziation der freien Kohlensäure herrühren, und überdies noch infolge Dissoziationsbeeinflussung durch die gleichzeitig anwesenden Hydrokarbonat-Ionen (S. 146) wesentlich vermindert sind. Derart bleibt die Wasserstoff-Ion-Konzentration so klein, daß sie zur Hervorrufung eines Farbenumschlages an minder säureempfindlichen Indikatoren als das Phenolphtalein noch nicht ausreicht, und solche Wässer reagieren deshalb, obwohl sie sauer sind, gegen Methylorange, als einen derartigen Indikator, noch alkalisch. Auch tritt in solchem Falle das freie Wasserstoff-Ion uns in der Tafel der Analysenergebnisse nicht entgegen, weil diese, gemäß dem Grundsatz schwache Säuren als ungespaltene Molekeln anzuführen, die Dissoziation der Kohlensäure, als praktisch unbeachtlich, vernachlässigt. Daß das berechtigt ist, lehren die Ergebnisse, die man bei der experimentellen Bestimmung der wirklichen Wasserstoff-Ion-Konzentration gemacht hat. Wir berichten hierüber im folgenden Absatz bei der Besprechung des Hydrokarbonat-Ions.

Anders liegt der Fall bei den Wässern, die stärkere Säuren als Kohlensäure im freien Zustande enthalten, also bei den sauren Vitriolquellen. Die stärkeren Säuren sind weitgehend dissoziiert; Wässer solcher Art reagieren deshalb nicht nur gegen Phenolphtalein und Lakmus, sondern auch schon gegen Methylorange sauer, und in den Analysenbildern (vgl. S. 245) erscheint das Wasserstoff-Ion mit praktisch beachtenswerten Beträgen, die der gesamten titrierbaren Azidität entsprechen, also etwas größer sind als die wirkliche, denn sie sind unter der Voraussetzung vollständiger Dissoziation errechnet. Neben dem Wasserstoff-Ion muß in solchen Quellen in der Regel die Gegenwart des Hydrosulfat-Ions HSO_4' angenommen werden; beiderlei Ionen finden sich dann in äquivalenter Menge nebeneinander. Der Gehalt

[1] Die Heilquellen und Kurorte der Schweiz, 2. Aufl., 1867, S. 244.
[2] Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen 1879, N. F., 2, S. 7 des Sonderabdrucks.
[3] Bulletin de la société chimique de France 1909 [4 sér.], 5, 865.

einen wie am anderen schwankt bei den bisher bekannten Beispielen etwa zwischen 0,1 und 15 mg-Ion/l.

Größere Mengen freier Säure kommen in den besonderen Fällen vor, bei denen ein Wasser sich mit sauren Fumarolengasen vulkanischen Ursprungs zu beladen vermag. Beispiele hierfür hat J. B. Boussingault[1]) aus den kolumbianischen Kordilleren beschrieben. So findet sich an der Basis des Paramo de Ruiz in einer Höhe von 3800 m eine 69,4° heiße Therme, deren Gehalt an freier Säure 87,2 Milli-Val in 1 kg entspricht. Und ein am Vulkan von Coconuco entspringender Fluß, der Pasambió, der um seiner sauren Beschaffenheit willen auch den Namen Essigfluß führt, enthält 30,4 Milli-Val freie Säure. Auf Grund seiner Wasserführung läßt sich berechnen, daß er binnen 24 Stunden eine Menge freier Säure zu Tale und dann weiter dem Caucastrome zuführt, die mehr als 50 000 kg konzentrierter Schwefelsäure gleicht.

c) Anionen

Die wichtigsten Anionen unter den in Mineralquellen vorkommenden sind Chlor-, Sulfat- und Hydrokarbonat-Ion. Je nachdem, welches von ihnen vorwaltet, ist die besondere Art des Wassers und damit seine Einreihung in das System maßgebend bestimmt (S. 170).

Nitrat-Ion. Mit dem Nitrat-Ion verhält es sich ähnlich wie mit dem Ammonium-Ion. Zeigt es sich in den gemeinen Brunnenwässern in einigermaßen bemerkenswerter Menge, so liegt immer der Schluß nahe, daß ein Zuströmen verunreinigten Wassers aus Oberflächenschichten stattfindet, in denen stickstoffhaltige organische Schmutzstoffe verwesen. Von derartigen Beeinflussungen freies Grundwasser enthält in der Regel nicht mehr als 0,005—0,020 g und höchstens 0,035 g Nitrat-Ion in 1 kg, und innerhalb der gleichen Grenzen halten sich auch die meisten Mineralquellen.

Ausnahmen, die aus dem Rahmen dieses Bildes herausfallen, kommen immerhin vor, und man muß sich hüten, da wo sie sich zeigen, gleich ohne nähere Prüfung auf Verunreinigung der Quellenzuflüsse zu schließen. Nitrate kommen auf der Erdoberfläche auch unabhängig von den Ablagerungsstätten menschlichen Unrats und Fäkaliendüngers als normale Glieder geologischer Schichten vor. Man denke nur an die Salpeterlagerstätten Chiles, denke daran, daß der Boden Ceylons und einiger Gebiete Indiens durchsetzt ist von löslichen Nitraten. Wasser, das solchem Boden entspringt, wird leicht erhebliche Mengen davon aufnehmen und in seiner Zusammensetzung dann einer Lösung gleichen, die Nitrate als Hauptbestandteil enthält.

Solche Quellen, die man geradezu als Salpeterquellen bezeichnen könnte, werden in Indien wirklich beobachtet.[2]) R. Haines analysierte eine Anzahl davon, darunter zwei Wasser aus Nasick mit 1,728 bzw. 2,601 g Nitrat-Ion (NO_3') in 1 kg. Vielleicht darf man auch den heiligen Brunnen Zem-Zem zu Mekka in einem ähnlichen Zusammenhange nennen. Er enthält, bei insgesamt 3,455 g gelösten festen Stoffen, in 1 kg 0,851 g Nitrat-Ion.[3])

Diese Vorkommen haben keinerlei medizinische Bedeutung; es sind aber auch ärztlich benutzte Quellen mit einem hohen Nitratgehalt bekannt, für die es jedenfalls bisher nicht erwiesen ist, daß diese Besonderheit mit einer Verunreinigung zu-

[1]) Annales de chimie et de physique 1874 [5 sér.], 2, 76.
[2]) R. Haines, The chemical news 1861, 4, 153, 165, 194.
[3]) F. W. Clarke, The data of geochemistry, 2. Aufl., 1911, S. 186.

zusammenhängt. Vor allem gehören die echten Bitterquellen von Saidschitz hierher, deren stärkere — der Hauptbrunnen[1] — 2,740 g Nitrat-Ion in 1 kg, deren um etwa $^{1}/_{3}$ schwächere — der Kostbrunnen — 0,8006 g in 1 kg enthält. Bereits weit hinter diesen Mengen zurückbleibend, aber immerhin noch auffällig hoch sind die Schwefelsoltherme zu Spalato mit 0,2647 g und der erdig-sulfatische Eisensäuerling „Wilhelmsquelle" zu Driburg mit 0,2233 g Nitrat-Ion in 1 kg. Auffällig sind schließlich noch einige der Quellen von Cransac im Departement Aveyron. A. Carnot[2]) fand in ihnen:

Namen der Quelle	Nitrat-Ion (NO_3') g in 1 l
Valette	0,419
du Fraysse I	0,328
Haute Albagnac	0,204
Galtié	0,169
Rougette	0,129
du Fraysse II	0,104
Roques	0,018
Basse Galtié	0,014
Basse Albagnac	0,0073

Die Quellen entspringen im Tale am Fuß oder an Berghängen, wo mächtige Steinkohlenschichten von bituminösen pyrithaltigen Schiefern überlagert werden. Sie tragen die Merkmale sehr dünner echter Bitterquellen mit 1,1—2,7 g gelösten festen Stoffen in 1 kg. Vermutlich entstehen sie durch Auslaugen der Schiefer durch Niederschlagswasser und sie sollen nach Carnot ihren Nitrat-Ion-Gehalt dem Stickstoffgehalt der Steinkohlen verdanken. Reichlich auftretende Erdbrände, die bis zur Kalzinierung der benachbarten Schichten geführt haben, sollen diesen Stickstoff durch trockene Destillation in Ammoniak übergeführt haben, das dann nitrifiziert wurde.

Andere auffallend nitratreiche Mineralquellen als die angeführten sind uns nicht bekannt.

Beim Versieden nitrathaltiger Solen muß sich das Nitrat-Ion anreichern und schließlich in der Mutterlauge in höherer Konzentration zurückbleiben. Beispiele hierfür bieten die Mutterlaugen von Werl, in denen, je nach dem Grade, bis zu dem sie versotten sind, 1,435—2,188 g Nitrat-Ion im Liter gefunden wurden.

Hin und wieder, wenn auch sehr selten, findet man angegeben, daß bei der Untersuchung eines Mineralwassers Nitrit-Ion (NO_2') aufgefunden worden sei. So verzeichnet das österreichische Bäderbuch für eine sulfatische Therme 0,0157 g Nitrit-Ion in 1 kg. Sicher handelt es sich hier und in allen ähnlichen Fällen um keinen ursprünglichen Bestandteil der Quelle. Soweit Erfahrungen bei Wasseruntersuchungen reichen, ist Nitrit-Ion, wenn es im frisch geschöpften Wasser aufgefunden wird, stets ein Beweis für eine Verunreinigung von verschmutzten Oberflächenschichten her. War aber das Wasser bis zur Untersuchung im abgefüllten Zustande erst einige Zeit aufbewahrt, dann ist zu beachten, daß Nitrat-Ion während solchen Stehens durch Reduktionsvorgänge, vielleicht biologischer Art, zu Nitrit-Ion umgebildet wird. In solchen Fällen ist der Nachweis des letzteren also nicht ohne weiteres als Anzeichen einer Verschmutzung zu deuten, und die Prüfung muß an frischem Wasser wiederholt werden.

[1]) Über die sonstige Zusammensetzung vgl. S. 237.
[2]) Comptes rendus de l'académie des sciences 1890, 111, 192.

Chlor-Ion gehört zu den meist verbreiteten Bestandteilen der Mineralquellen. So selten man einem gemeinen Wasser begegnet, das ganz frei von ihm wäre, fast ebenso selten trifft man Mineralwässer an, denen es völlig fehlt. In diesem Sinne wären höchstens einige Vitriolquellen (z. B. Levico, Albertquelle zu Lausick) zu nennen. Im übrigen schwankt die Konzentration des Chlor-Ions in äußerst weiten Grenzen, von sehr niedrigen bis zu sehr hohen Beträgen hinauf, in einer Spannweite also, wie man sie in gleicher Weise nur noch vom Natrium-Ion kennt. Arm an Chlor-Ion sind die Akratopegen und ein Teil der erdigen und alkalischen, sowie der Eisen- und Schwefelquellen. Reicher daran sind die muriatischen und erdmuriatischen erdigen Säuerlinge und die alkalisch-muriatischen Quellen, sowie die muriatischen Bitterquellen. Dann folgen die Kochsalzquellen mit schon ganz wesentlichen Konzentrationen und auf diese die Solquellen mit mehr als 200 Millival/kg Chlor-Ion. Unter diesen weisen die sogenannten gesättigten Solen (S. 211) Gehalte bis zu mehr als 4500 Millival/kg, entsprechend etwa 160 g Chlor-Ion in 1 kg auf. Bei ihnen ist das Löslichkeitsprodukt mit Natrium-Ion erreicht, sie sind — und daher rührt ihr Name — mit Beziehung auf Natriumchlorid gesättigt.

Die Häufigkeit des Vorkommens in den Mineralquellen und die erreichten hohen Konzentrationen stehen scheinbar im Gegensatz zu der sonstigen Verbreitung des Chlors auf der Erde. Denn in dieser Beziehung steht es nicht nur hinter Silizium, Aluminium und Eisen, sondern auch hinter Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium weit zurück. Nach den Schätzungen F. W. Clarkes setzt es nur etwa 0,20% des bekannten Teiles unseres Erdballes zusammen, und davon kommt der überwiegende Teil auf den Chloridgehalt der Weltmeere. Betrachtet man die Lithosphäre für sich, so besteht sie nur zu 0,06% aus Chlor. Wenn dennoch so gut wie alles Wasser auf Erden Chlor-Ion enthält und nicht selten geradezu reich daran ist, so kommt das daher, daß die Ungunst seiner verhältnismäßig geringen Verbreitung dadurch wett gemacht wird, daß die Gestalt, in der es am Bau der Erde teilnimmt, die einer sehr leicht löslichen Verbindung, Steinsalz, ist, die mühelos von den unterirdischen Wässern aufgenommen werden kann.

Brom-Ion ist in zahlreichen Mineralquellen aufgefunden, und wahrscheinlich ist es noch sehr viel mehr enthalten, von denen wir es nur deshalb nicht wissen, weil ihre Analysen aus einer Zeit stammen, in der man noch nicht allgemein diesen Bestandteil bei der Untersuchung zu beachten pflegte. Die Menge, in der es sich findet, ist meist sehr klein; häufig sind nur Milligrammbruchteile oder wenige Milligramme zugegen. Konzentrationen, die über 0,03 g in 1 kg hinausgehen, sind schon als höhere anzusehen; wir stellen im folgenden die wichtigsten Quellen zusammen, bei denen dieser Wert überschritten wird.

	Brom-Ion (Br′) g in 1 kg
Saxon, Jodquelle	0,03
Cammin, Sole	0,0304
Liesborn, Solquelle	0,03101
Kolberg, Salinensole	0,0315
St. Gervais, Source du Torrent	0,0316
Königsdorf-Jastrzemb, Kochsalzquelle	0,03259
Kolberg, Marktsole	0,0329
Lubatschowitz, Luisenquelle	0,03427
Suhl, Ottilienquelle	0,03632
Kolberg, Zillenbergsole	0,0370
Lubatschowitz, Johannquelle	0,03795

	Brom-Ion (Br') g in 1 kg
Wysowa, Olgaquelle	0,0383
Kreuznach, Elisabethquelle	0,03872
Kolberg, Wilhelmquelle	0,03882
Salzdetfurth, Sole	0,03882
Ost-Dievenow, Fürst Bismarck-Solsprudel	0,0391
Sandefjord, muriat. Schwefelquelle	0,0397
Hallein, Sole	0,03998
Truskawiec, Sarosiusquelle	0,04296
Rabka, Krakusquelle	0,0433
Kreuznach, Viktoriaquelle	0,04575
Tölz-Heilbrunn, Adelheidquelle	0,0459
Aussee, Gesättigte Sole	0,04698
Hallstadt, Sole	0,04968
Bourbonne les bains, Quelle Nr. 10	0,0500
Quelle Nr. 9	0,0505
Dürrenberg, Solquelle	0,051
Bourbonne les bains, Quelle Nr. 8	0,0510
Quelle Nr. 1	0,0519
Quelle Nr. 12	0,0521
Quelle Nr. 13	0,0523
Csiz, alte Quelle	0,0531
Wysowa, Henryquelle	0,0537
Rabka, Rafaelquelle	0,0567
Marienquelle	0,0573
Wiessee	0,06129
Hall O.Ö., Erzherzogin Marie-Valeriequelle	0,0639
Kolberg, Viktoria-Solquelle	0,06693
Hall O.Ö., Bohrloch I	0,07063
Tassiloquelle	0,07165
Olheim, Marienquelle	0,08535
Darkau, Roseequelle	0,1027
Mondorf, neue Quelle	0,1036
Hohensalza, Sole	0,108
Hall O.Ö., Bohrloch XI	0,1086
Darkau, Darkauer Quelle	0,1097
Segeberg, Sole	0,11
Árva Pólhora, Solquelle	0,1133
Mondorf, alte Quelle	0,1163
Hall (Tirol), Sole	0,1190
Csiz, neue Quelle	0,1220
Zablacz, Jodquelle	0,1421
Niederkontz, St. Hieronymus Quelle	0,154
Elmen, Viktoriaquelle	0,16
Kreuznach, Oranienquelle	0,2016
Spalato, Soltherme	0,2495
Salsomaggiore, Solquelle	0,2636
Elmen, Badesole	0,36
Arnstadt, Sole von Arnshall	0,6287
Conneautville (Pennsylv.), sogen. Bitterwasser	1,630

Man erkennt leicht, daß die an Brom-Ion reicheren Quellen allergrößtenteils muriatische Beschaffenheit aufweisen. Die Aufnahme von Bromiden in wesentlicherer Menge scheint in der Natur demnach in naher Beziehung zu derjenigen des Kochsalzes zu stehen, und man wird sich in Verbindung hiermit dessen erinnern, daß Bromide in den Staßfurter Abraumsalzen vorkommen. Bekanntlich dienen die Endlaugen von deren Verarbeitung als Rohstoff für die technische

Gewinnung des Broms. Immerhin ist das Zusammenvorkommen von Brom-Ion mit den Ionen des Kochsalzes kein bindendes Naturgesetz; es gibt zahlreiche hochkonzentrierte Solen, die nicht mehr als Spuren von Brom-Ion oder jedenfalls erheblich geringere Mengen enthalten als Kochsalzquellen von viel niedrigerer Gesamtkonzentration.

Beim Versieden der Solen bleibt das Brom-Ion in den Mutterlaugen zurück, so daß diese verhältnismäßig reich daran werden. Bedenkt man, daß unter Umständen aus 1000 Raumteilen Sole etwa 6 Raumteile Mutterlauge übrigbleiben[1], daß also Anreicherungen bis auf das 100fache, und vielleicht noch stärkere, vorkommen, so versteht man, daß schließlich erhebliche Konzentrationen an Brom-Ion herauskommen können. Im einzelnen schwanken sie je nach Ausgangsmaterial und Arbeitsweise; niedrigere Gehalte weisen z. B. die Mutterlaugen von Ischl (0,45 g in 1 kg), Schönebeck (0,56 g) und Schöningen (0,807 g), hohe die Mutterlaugen von Münster a. St. (7,519 g), Dürrenberg (7,995 g) und Rothenfelde (10,97 g) auf.

Jod-Ion hat eine ähnliche Verbreitung in den Mineralquellen wie Brom-Ion; die Konzentration, in der es auftritt, ist jedoch eine noch viel geringere. In vielen Wässern findet man nur Zehntel oder Hundertstel Milligramm in 1 kg, und der Analytiker muß dann 60 und mehr Liter Mineralwasser in Arbeit nehmen, um solch geringe Mengen quantitativ ermitteln zu können. Überschreitungen einer Gehaltsgrenze von 0,01 g/kg kommen nur noch selten vor; wir bringen hier eine Zusammenstellung der wichtigeren solcher Wässer.

	Jod-Ion (J') g in 1 kg
Challes, Grande Source	0,01051
Goczalkowitz, Marienquelle	0,0113
Luhatschowitz, Luisenquelle	0,01153
Rymanow, Tytusquelle	0,01201
Lipik	0,0121
Salzbrunn, Riesenquelle	0,01312
Seeg, Marienquelle	0,01464
Salza, Kunstgrabenquelle	0,019
Iwonicz, Karlsquelle	0,01819
Darkau, Darkauer Quelle	0,0224
Conneautville (Pennsylv.), sogen. Bitterwasser	0,0226
Tölz-Heilbrunn, Adelheidsquelle	0,0255
Hall O.-Ö., Tassiloquelle	0,0267
Erzherzogin Marie-Valeriequelle	0,02792
Bohrloch Is	0,0286
Csiz, alte Quelle	0,0298
Rabka, Krakusquelle	0,0321
Wildegg, Jodquelle	0,0332
Wiessee	0,0340
Darkau, Boyerquelle	0,0384
Rabka, Marienquelle	0,0386
Rafaelquelle	0,0398
Arva Polhora, Solquelle	0,04189
Csiz, neue Quelle	0,0428
Salsomaggiore, Solquelle	0,0605
Saxon, Jodquelle	0,10
Castrocaro, Solquelle	0,1213
Zablacz, Jodquelle	0,1277
Dessa Mulong (Java), Gemäßigte Solquelle[2]	0,514

[1] H. von Fehling, Journal für praktische Chemie 1848, 45, 270.

[2] E. H. von Baumhauer und F. Seelheim, Poggendorffs Annalen der Physik 1862, 116, 307.

Die meisten dieser an Jod-Ion reicheren Wässer zeigen muriatische Beschaffenheit; es herrscht also etwa die gleiche allgemeine gesetzmäßige Beziehung wie beim Brom-Ion. Strenge gegenseitige Abhängigkeiten zwischen Jod-Ion und Brom-Ion lassen sich nicht erkennen; es trifft durchaus nicht zu, daß ein höherer Gehalt an dem einen Bestandteil zugleich mit einem solchen des anderen Hand in Hand gehen müsse. An Jod-Ion reichere Quellen belegt man häufig mit dem besonderen Namen „Jodquellen" und ihre Heilanzeigen werden vorwiegend auf den in Rede stehenden Bestandteil begründet.

Zuweilen hat man gemeint, auch Jod in anderer Verbindungsform als in der des Jod-Ions in Mineralquellen nachgewiesen zu haben. So glaubt E. Reichardt[1]) und, nach ihm, Wanklyn[2]), freies elementares Jod aufgefunden zu haben. Ersterer erhielt an einem javanischen Mineralwasser auf Zusatz von Stärkekleister unmittelbar eine von Jodstärke herrührende Blaufärbung. Ähnliche Beobachtungen hatte J. von Liebig[3]) an den mit Salzsäure angesäuerten Solmutterlaugen der Kissinger Quellen, der Tölz-Heilbrunner Adelheidsquelle und der Reichenhaller Sole gemacht. Er deutet seinen Befund aber weit vorsichtiger, indem er schreibt, es müsse in diesen Wässern etwas sein, aus dem die Salzsäure Jod frei macht. Ferri-Ion, das u. a. die Reaktion hätte veranlassen können, war nicht zugegen. Wir glauben nicht fehl zu gehen, wenn wir annehmen, daß in allen diesen Fällen nachträgliche Bildung von Nitrit-Ion aus Nitrat-Ion eingetreten war (S. 262) und das Nitrit-Ion dann mit Jod-Ion unter Bildung elementaren Jods reagiert hatte.

Organische Jodverbindungen will D. Vitali[4]) im Mineralwasser von Kastell San Pietro auf Elba aufgefunden haben. Der betreffende Stoff war auch stickstoffhaltig. Er fiel beim Ansäuern des Wassers unlöslich aus und wurde beim Ausschütteln mit Äther von diesem aufgenommen. 1 kg Mineralwasser enthielt 0,0505 g dieses Stoffes, davon waren 0,00087 g Jod. Vitali meint, unter Hinweis auf die Wirkung des organisch gebundenen Jods der Schilddrüse, daß vielleicht auch diesem Stoff eine nicht unbeträchtliche Wirkung und Bedeutung beikommen könne.

Die Solmutterlaugen enthalten, infolge Anreicherung, zuweilen beträchtliche Mengen Jod-Ion, z. B. diejenige von Bentlage 0,2432 g in 1 kg, die von Salzungen 1,230 g. Am reichsten scheint diejenige von Dessa Molong auf Java zu sein; sie enthält 3,53 g in 1 kg.

Fluor-Ion ist schon von J. J. Berzelius gelegentlich seiner Untersuchung des Karlsbader Mineralwassers in diesem aufgefunden worden. Trotzdem man also verhältnismäßig früh auf seine Gegenwart achten gelernt hatte, vergingen viele Jahrzehnte, ehe man zu einem abschließenden Urteil über seine Beteiligung an der Zusammensetzung der Mineralquellen gelangte. Die Zwischenzeit brachte nichts als widersprechende Angaben. Beispielsweise fand es Ferstl 1853 in den Quellen von Luhatschowitz auf, während die späteren Analysen derselben Quellen von C. v. John und H. v. Foullon (1890) seiner nicht erwähnen. Und de Gouvenain[5]) ermittelte es in den Quellen von Bourbon l'Archambault und von Néris quantitativ, E. Willm[6]) hingegen bemerkt ausdrücklich, daß er bei neuen Versuchen seine An-

[1]) Chemisches Zentralblatt 1873, **44**, 182.
[2]) Chemisches Zentralblatt 1887, **58**, 34.
[3]) Liebigs Annalen der Chemie 1856, **98**, 31.
[4]) Chemikerzeitung 1900, **24**, Repertorium, S. 261.
[5]) Chemisches Zentralblatt 1873, **44**, 475.
[6]) F. Jacquot und E. Willm, Les eaux minérales de la France 1894, S. 112 u. 153.

wesenheit nicht bestätigen konnte. Den Schlüssel für solche Unsicherheiten fand man in einem eigenartigen und unerwarteten analytischen Verhalten, das zwar schon E. Ludwig und J. Mauthner[1] genau beschrieben, das aber in Vergessenheit geriet und viel später von J. Casares[2] selbständig wieder aufgefunden wurde.

Seitdem mehren sich die brauchbaren Bestimmungen des Fluor-Ions in Mineralwässern und wir geben die wichtigsten der zurzeit vorliegenden in der folgenden Tafel, nach steigenden Werten geordnet, wieder; die Ergebnisse an einigen minder bekannten spanischen Quellen blieben unberücksichtigt; man findet sie in der zweiten der zwei aufgeführten Abhandlungen von Casares.

	Fluor-Ion (Fl') g in 1 kg
St. Moritz, Funtauna Surpunt	0,00008
Buxton, Thermalquelle	0,00014
Krondorf-Sauerbrunn, Prinzessin Stefaniequelle	0,00025
Sliács, Spiegelquelle	0,0007
Gießhübl-Sauerbrunn, Ottoquelle	0,00076
Aachen, Kaiserquelle	0,0008
Luhatschowitz, Vincenzquelle	0,0008
Amandquelle	0,0008
Gießhübl-Sauerbrunn, Löschnerquelle	0,00106
Franz Josefquelle	0,00115
Elisabethquelle	0,00115
Bilin-Sauerbrunn, Josefquelle	0,00120
Pelsö-Alap, Bitterwasser	0,0018
Karlsbad, Sprudel	0,00200
Gastein, Hauptquelle	0,00230
Karlsbad, Elisabethquelle	0,00264
Bourbon l'Archambault	0,00268
Karlsbad, Felsenquelle	0,00272
Soden-Salmünster, Ottoquelle	0,0054
Néris	0,00624
Vichy	0,0076
Aachen, Pockenbrünnchen	0,0205
Kochbrunnen	0,0218

Die beiden letzten Werte, die durch ihre größere Höhe sich von den übrigen unterscheiden, sind vermutlich unrichtig; sie stammen noch von J. P. Monheim her und sind zu einer Zeit (1829) ausgeführt, in der die quantitative Bestimmung des Fluor-Ions kaum mit einiger Sicherheit gelingen konnte. Die neuere, eben gleichfalls aufgenommene Analyse einer Aachener Quelle, diejenige der Kaiserquelle von N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen[3], gab denn auch einen viel niedrigeren Wert.

Die Fluor-Ion-Konzentration der Mineralquellen ist auf alle Fälle immer sehr gering; 0,010 g/kg dürfte zurzeit, nach Ausschluß der unzuverlässigen Analysen als Höchstwert angesehen werden. Die Beschränkung auf so kleine Mengen ist durch die gleichzeitige Gegenwart von Calcium-Ion bedingt, denn das Löslichkeitsprodukt $[Ca^{··}].[Fl']^2$ ist nur = 0,08 (mg-Ion/l), also sehr klein. Es würde noch nicht einmal die Gegenwart der tatsächlich gefundenen Mengen erwarten lassen, und so muß man schließen, daß irgend andere vorhandene Stoffe die Löslichkeit merklich erhöhen. Vermutlich werden es die Ionen des Natriumhydrokarbonats sein; wenigstens

[1] Tschermaks mineralogische Mitteilungen 1879, N. F., **2**, S. 8 des Sonderabdrucks.
[2] Zeitschrift für analytische Chemie 1895, **34**, 546; 1905, **44**, 729.
[3] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1906, **39**, 2611.

spricht dafür der Umstand, daß Fluor-Ion in bestimmbaren Mengen bisher vorwiegend in „alkalischen" Quellen aufgefunden wurde.

Die Schwerlöslichkeit des Calciumfluorids kann zu einer Abscheidung des Fluors in Quellsintern führen. O. L. Erdmann[1]) fand in der Tat den Karlsbader Sprudelstein fluorhaltig.

Sulfat-Ion und Hydrosulfat-Ion. Bei der weiten Verbreitung des Gipses und der sulfidischen Erze in den Schichten der Erdrinde, ist das häufige Vorkommen von Sulfat-Ion in Mineralquellen kein unerwartetes Ereignis. Denn der Gips (Calciumsulfat) ist zwar nicht gerade leicht, aber doch immerhin noch recht wesentlich in Wasser löslich (S. 204), und die sulfidischen Erze gehen leicht unter der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffs bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure und lösliche Sulfate über. So ist Sulfat-Ion denn in der Tat auch verhältnismäßig weit verbreitet in Quellen aller Klassen des Systems. Oft ist seine Konzentration allerdings nur gering; die Möglichkeit der Herausbildungen höherer Konzentrationen wird durch die gleichzeitige Gegenwart von Calcium-Ion in die Grenzen eingeschränkt, die das verhältnismäßig niedrige Löslichkeitsprodukt des Calciumsulfats noch offen läßt. Das nötige hierüber haben wir bereits oben gesagt (S. 218). Ganz frei oder fast ganz frei von Sulfat-Ion sind die Quellen, die reichlich Baryum- und Strontium-Ion enthalten (S. 231).

Die Quellen, in denen Sulfat-Ion unter den Anionen das vorherrschende ist, sind die Bitterquellen und die Vitriolquellen. In ihnen kann es, abgesehen von an Calcium-Ion reicheren sulfatischen Bitterwässern, erhebliche Konzentrationen erreichen; wir verweisen in dieser Beziehung auf die Analysentafeln auf S. 237 und 245.

Gewisse Vitriolquellen reagieren stark sauer; in ihnen muß also eine verhältnismäßig weitgehend dissoziierte freie Säure zugegen sein. Die Stärkeverhältnisse der in solchen Quellen vorhandenen Säuren weisen der Schwefelsäure diese Rolle zu, und so berechnet man die Analysen so, daß man eine der titrierbaren Azidität entsprechende Menge H_2SO_4 der Dissoziation nach

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4'$$

anheimgefallen annimmt. Weiteres hierüber findet man auf S. 290, und die Analysentafel auf S. 245 gewährt Einblick in die Mengen, bis zu denen Hydrosulfat-Ion (HSO_4') in solchen Wässern vorkommen kann.

Reduktionsvorgänge vermögen zuweilen Sulfat-Ion zu unlöslichen Verbindungen umzubilden, die sich unter Umständen als Quellenabsätze ausscheiden. J. Knett[2]) beobachtete bei der Neufassung der Karlsbader Quellen auf dem Gestein Überzüge von gediegenem Schwefel und von Pyrit, deren Entstehung er in der oben angegebenen Weise deutet.

Phosphat-Ionen gehören zu den regelmäßigen, wenn auch fast immer nur in äußerst kleinen Mengen auftretenden Bestandteilen der Mineralquellen. Auf Grund des Verhaltens der Mineralwässer zu den Indikatoren Phenolphtalein und Methylorange muß man annehmen, daß es sich in der Regel um das zweiwertige Hydrophosphat-Ion HPO_4'' handeln wird; das Deutsche Bäderbuch hat deshalb auch die Berechnung auf diese Verbindungsform eingeführt, und sie ist seitdem ziemlich allgemein angenommen worden. Vielleicht wird man aber gut tun, in Zukunft noch

[1]) Journal für praktische Chemie 1863, 88, 381.
[2]) Neues Jahrbuch für Mineralogie 1879, II, 81.

etwas feiner zu differenzieren und bei denjenigen Mineralwässern, die gegen Methylorange sauer reagieren, also freie Mineralsäuren enthalten (den sauren Vitriolquellen), das einwertige Dihydrophosphat-Ion H_2PO_4' als Berechnungsform zu wählen.

Die Menge des Hydrophosphat-Ions ist, wie gesagt, fast immer sehr gering; sie bleibt in den meisten Fällen noch erheblich unter 0,001 g in 1 kg zurück. Vereinzelte Angaben über sehr wesentlich höhere Gehalte haben einer späteren Nachprüfung nicht immer Stand gehalten. So glaubte J. P. Bouquet[1]) in den Quellen von Vichy Hydrophosphat-Ion-Gehalte bis hinauf zu 0,095 g (Grande Grille), 0,103 g (Puits Brosson) und 0,112 g (Puits Carré von Châteldon, 20 km von Vichy) in 1 kg gefunden zu haben, während neuere Analysen[2]) wesentlich geringere, normale Werte ergeben haben.

Ähnliche Schicksale dürften auch anderen unwahrscheinlich hohen Angaben bevorstehen; immerhin scheint es, daß in manchen Eisenquellen, insbesondere in Vitriolquellen, der Gehalt an Phosphat-Ionen doch leicht merklich höher ausfällt als man es sonst gewohnt ist. Beispielsweise soll die Quelle von Roncegno 0,00698 g HPO_4'' in 1 kg, die stärkere Quelle von San Orsola 0,0579 g in 1 kg enthalten, und O. Hehner[3]) fand in einer sauren Vitriolquelle vom Kap der guten Hoffnung 0,197 g HPO_4'' — entsprechend 0,201 g H_2PO_4' — in 1 kg auf.

Sehr merkwürdig ist eine Quelle von Viry-Châtillon im Departement Seine und Oise[4]), die Phosphate geradezu als vorwaltende Hauptbestandteile enthält. Es handelt sich um eine sogenannte einfache kalte Quelle mit 0,53 g gelösten Stoffen in 1 kg, in der drei verschiedene Analytiker übereinstimmend recht erhebliche Mengen Hydrophosphat-Ion ermittelten: Bourgoin 0,1108 g HPO_4'' in 1 kg, Chastaing 0,0632 g und Lextreit 0,1160 g.

Arsenverbindungen. Sieht man von einigen älteren unverbürgten Angaben über einen Arsengehalt von Mineralwässern ab, so muß man die erste zuverlässige Nachricht über einen solchen Trippier zuschreiben, der 1839 über das Vorkommen von Arsen in der Quelle Hammam Meskutin in Algier berichtete. Nächst ihm hat dann F. A. Walchner[5]) etwa um 1844 die Ocker der Renchtal-Eisensäuerlinge, ferner diejenigen der Quellen von Teinach, Rothenfels und Cannstatt, der Thermen von Wiesbaden, der Säuerlinge von Schwalbach, Ems, Pyrmont, Lamscheid und des Brohltals bei Andernach untersucht. In allen diesen Ockern fand er Arsen und er schloß mit Recht, daß damit auch sein Vorkommen in den betreffenden Mineralwässern erwiesen sei. Ähnliche Wahrnehmungen machte alsbald H. Will[6]) an den Rippoldsauer und anderen Ockern, und seitdem haben Thenard[7]), R. Fresenius und viele andere die geradezu ubiquitäre Verbreitung der Arsenverbindungen nicht nur in den Ockern, sondern auch in den Mineralquellen selbst erwiesen.

Über die Verbindungsform, in der das Arsen auftritt, liegen von Anfang an widersprechende Angaben vor, insbesondere über die grundlegende Frage, ob es im dreiwertigen oder im fünfwertigen Zustand auftritt. Das hängt damit zusammen, daß die dreiwertigen Arsenverbindungen in karbonatalkalischen Lösungen durch

[1]) Annales de chimie et de physique 1854 [3 sér.], 42, 278.
[2]) E. Jacquot und E. Willm, Les eaux minérales de la France 1894.
[3]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1878, 11, 2282.
[4]) E. Jacquot und E. Willm, Les eaux minérales de la France 1894, S. 343.
[5]) Liebigs Annalen der Chemie 1847, 61, 205.
[6]) Liebigs Annalen der Chemie 1847, 61, 192.
[7]) Annales de chimie et de physique 1854, [3 sér.], 42, 485.

den Sauerstoff der Luft überraschend schnell zu fünfwertigem oxydiert werden[1]), daß also der dreiwertige Zustand im Mineralwasser nur ein ziemlich labiler, beim Aufbewahren rasch vergänglicher sein konnte.

Will glaubte in den von ihm untersuchten Ockern dreiwertiges Arsen vor sich zu haben. Thenard wies es im eingedampften Wasser der Madeleinequelle von Mont-Dore als fünfwertiges nach. Das letztere entspricht auch den Erfahrungen von R. Fresenius[2]) an Ockern, und in neuerer Zeit haben R. Fresenius und E. Hintz[3]) durch besondere Versuche am Ocker des Großen Sprudels zu Neuenahr einwandfrei den fünfwertigen Zustand des darin enthaltenen Arsens erwiesen. Unter diesen Umständen nahm man allgemein an, daß auch in den Mineralwässern selbst — wie in den Ockern — Verbindungen des fünfwertigen Arsens, also Arsenat-Ionen, vorliegen, und das Deutsche Bäderbuch entschied sich aus gleichen Gründen, wie sie bei den Phosphat-Ionen geltend gemacht sind, für das zweiwertige Hydroarsenat-Ion $HAsO_4''$ als Berechnungsform.

Dieses scheinbar abgeschlossene Wissen wurde erschüttert, als E. Ebler[4]) nachwies, daß das Wasser der Dürkheimer Maxquelle, einer erdmuriatischen Kochsalzquelle, dreiwertiges Arsen enthielt, und E. Hintz[5]) das durch seine quantitativen Ermittlungen bestätigte. Ist aber arsenige Säure in einem Wasser vorhanden, das gleichzeitig auch freies Kohlendioxyd enthält, so kann das — um ihres Stärkeverhältnisses zur Kohlensäure willen (vgl. die Tafel auf S. 144) — nicht in der Gestalt ihres Ions sein, sondern nur in Gestalt der nichtdissoziierten freien Säure, also wohl als meta-Arsenige Säure $HAsO_2$.

Diese zunächst erst an einer Mineralquelle gewonnene Feststellung darf natürlich nicht blindlings verallgemeinert werden, denn es ist damit durchaus nicht bewiesen, daß das Arsen immer dreiwertig in den Mineralwässern auftreten müsse, so wenig wie anderseits der Nachweis des fünfwertigen Zustandes in den Ockern beweisend für den gleichen Zustand im Wasser ist. Wir stehen auf dem Standpunkt, daß nur in solchen Fällen, in denen der wirkliche Versuch den dreiwertigen Zustand erweist, die Berechnung darauf Rücksicht nehmen sollte, also auf freie meta-arsenige Säure ($HAsO_2$) bei Quellen, die freie Mineralsäuren oder freies Kohlendioxyd enthalten, auf Arsenit-Ion AsO_2' bei „wirklich alkalischen" (vgl. S. 275) zu erfolgen hätte. In allen anderen Fällen berechnet man, wie bisher, auf den fünfwertigen Zustand, d. h. also in der Regel auf zweiwertiges Hydroarsenat-Ion $HAsO_4''$, bei stark sauren Wässern (sauren Vitriolquellen) jedoch, aus den gleichen Gründen wie beim Phosphat-Ion (S. 269), auf einwertiges Dihydroarsenat-Ion H_2AsO_4'.

Diese Mannigfaltigkeit der Berechnung wird der Mannigfaltigkeit der herrschenden Verhältnisse gerecht, sie erschwert aber die Vergleichung der Quellen untereinander. Wird auf eine solche Wert gelegt, so kann man am besten den Gehalt an der Arsenverbindung durch die Menge des in ihr enthaltenen Arsens ausdrücken und so alle Mannigfaltigkeit auf eine Einheit zurückführen. Das ist hier in der Folge, und namentlich auch in der sogleich mitzuteilenden Tafel geschehen.

Betrachtet man die vorliegenden Analysen in diesem Sinne, so ergibt sich, daß der Arsengehalt der Quellen in der Regel weit unter 0,001 g in 1 kg zurückbleibt und

---

1) R. Fresenius, Liebigs Annalen der Chemie 1855, 93, 384.
2) Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde 1850, 6, 158.
3) Untersuchung des Großen Sprudels zu Bad Neuenahr 1894, S. 22.
4) Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg 1907, N. F. 8, 435.
5) Die Maxquelle zu Bad Dürkheim. Wiesbaden 1916, S. 15.

diesen Wert nur sehr selten übersteigt. Wir geben hier eine Übersicht über die wichtigsten[1]) Quellen, bei denen das der Fall ist, nach steigenden Gehalten geordnet.[2])

	Arsen (As) g in 1 kg
Val Sinestra, Johannesquelle	0,0010
Vals, Source Dominique	0,0011
Kudowa, Eugenquelle	0,0012
La Bourboule, Fenestre I	0,0014
Fenestre II	0,0015
Liebwerda, Marienquelle	0,0016
Vic sur Cère	0,0020
Recoaro	0,0022
Val Sinestra, Ulrichsquelle	0,0028
La Bourboule, Choussy	0,0041
Perrière	0,0042
Levico, Starkquelle	0,00425
Srebrenica, Guberquelle	0,0046
La Bourboule, Sedaiges	0,0047
Croizat bei La Bourboule	0,006
San Orsola, stärkere Vitriolquelle	0,0073
Dürkheim, Virgiliusbrunnen	0,0083
- Altbrunnen	0,0084
- Maxquelle	0,01425
Roncegno	0,0209

Man sieht, daß die erreichten Höchstgehalte immer noch recht niedrig sind. Anderseits kommt bei der außerordentlich differenten Natur der Arsenverbindungen auch diesen kleinen Mengen wesentliche Bedeutung für die Wirkung des Mineralwassers zu, und man bezeichnet derartige Quellen nicht mit Unrecht geradezu als „Arsenquellen". Bei Gebrauch solchen Namens muß man sich bewußt bleiben, daß man damit nicht zugleich die betreffenden Wässer sämtlich in eine einheitliche Klasse zusammengefaßt denken darf. Denn nur der Arsengehalt ist ihnen gemeinsam, und im übrigen sind sie recht verschiedener Art. Unter den in der Tafel aufgezählten findet man einfache Quellen (La Bourboule Fenestre I u. II), einfache Säuerlinge (Liebwerda), alkalisch-muriatische Säuerlinge (Val Sinestra), alkalische Kochsalzquellen (La Bourboule), erdmuriatische Kochsalzquellen (Dürkheim), Eisenkarbonatquellen (Kudowa) und Vitriolquellen (Levico, Srebrenica, San Orsola, Roncegno).

Daß die Arsenverbindungen auch bei den daran ärmsten Quellen in den von ihnen abgesetzten Ockern angereichert auftreten, geht aus dem zuvor Gesagten bereits hervor. Gewöhnlich wird es sich um Ausfällung als Ferriarseniate handeln, indem primär vorhandenes oder durch Oxydation (vgl. S. 270) aus dreiwertigen Arsenverbindungen erst entstandenes Arsenat-Ion mit dem ausfallenden Ferrihydroxyd zu

[1]) Eine Anzahl persischer Mineralwässer, in denen O. Lecomte (Chemisches Zentralblatt 1907, 78, II, 1239, 1805) Arsengehalte bis hinauf zu etwa 0,004 g in 1 kg fand, blieben z. B. unberücksichtigt.

[2]) Eine ähnliche Tafel hat früher Fr. Raspe (Chemisches Zentralblatt 1887, 58, 1161) veröffentlicht; ihre Angaben entsprechen nicht mehr unseren heutigen Kenntnissen. — Auch neuere derartige Zusammenstellungen bieten teilweise Unzutreffendes, weil sie nicht beachteten, daß manche französische Analysenwerte im Original auf Natriumarseniat „Code français" bezogen sind, d. h. auf die kristallwasserhaltige Verbindung $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$. Läßt man das außer acht, dann ergeben sich bei Umrechnungen wesentlich zu hohe Beträge für den Arsengehalt.

praktisch unlöslichen Verbindungen zusammentritt. Aber auch ohne vorherige Oxydation kann dreiwertiges Arsen praktisch vollständig in den Ocker niedergerissen werden infolge der Adsorptionswirkungen des frisch gefällten Ferrihydroxyds auf arsenige Säure, derselben Wirkungen, auf denen die Wirksamkeit des bekannten Bunsenschen Gegengiftes gegen Arsenik[1]) beruht.

Der Gehalt der Ocker an Arsenatrest (AsO_4) schwankt zwischen geringen und verhältnismäßig hohen Beträgen; im Quellenabsatz der Dürkheimer Maxquelle fand Ebler 14,70%. Besonders bemerkenswert sind die Abscheidungen von fast reinem Ferriarsenat $FeAsO_4 . 2 H_2O$ in Gestalt des Minerals Skorodit in den Kieselsinterabsätzen einiger Geiser des Yellowstone Nationalparks, z. B. des Constant-Geisers. Am schönsten fand sich Skorodit in Form grüner und gelber, sehr dünner, aber auch bis 3 mm dicker Umkleidungen des Kieselsinters, in Hohlräumen desselben, sowie in einzelnen Knollen von 6—12 mm Durchmesser an den Josephs Coat-Quellen am Broad Creek, östlich vom Grand Cañon.[2])

Hydrokarbonat-Ion, Karbonat-Ion und Hydroxyl-Ion. Hydrokarbonat-Ion (HCO_3') ist der kennzeichnende Bestandteil der alkalischen und erdigen Quellen; in diesen ist es unter den Anionen bei weitem das quantitativ vorwaltende. Aber auch in Mineralwässern der anderen Gruppen zeigt es sich, wenn auch in zurücktretendem Betrage, und fehlt nur verhältnismäßig selten völlig. Ausgeschlossen ist seine Gegenwart in den sauer reagierenden Vitriolquellen.

Wo Hydrokarbonat-Ion auftritt, da steht es immer in gesetzmäßigen Beziehungen zu einigen anderen Stoffen. Diese Beziehungen sind anderer Art, als die, die wir bei den bisher betrachteten Mineralquellenbestandteilen kennen gelernt hatten. War für diese so gut wie ausschließlich das Gesetz vom Löslichkeitsprodukt maßgebend, so kommen beim Hydrokarbonat-Ion weitere Gesichtspunkte hinzu, die insbesondere mit dem Charakter der Kohlensäure als einer schwachen Säure zusammenhängen. In wäßriger Lösung muß Hydrokarbonat-Ion (HCO_3') erstlich einmal der zweiten Dissoziationsstufe (S. 136) in Karbonat-Ion (CO_3'') und Wasserstoff-Ion ($H^\cdot$) anheimfallen. Zum zweiten werden beiderlei Ionen, HCO_3' und CO_3'', der Hydrolyse (S. 149) unterliegen, ersteres unter Bildung von H_2CO_3 und OH', letzteres unter Bildung von HCO_3' und OH'. Und endlich wird letzteres H_2CO_3 teilweise in CO_2 und H_2O zerfallen. Diese nebeneinander verlaufenden Vorgänge werden durch folgende Formeln dargestellt:

$$\begin{array}{ll} 1. & HCO_3' \rightleftarrows CO_3'' + H^\cdot \\ 2a. & HCO_3' + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH' \\ 2b. & CO_3'' + H_2O \rightleftarrows HCO_3' + OH' \\ 3. & H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O. \end{array}$$

In jeder Lösung eines Hydrokarbonates ist demnach theoretisch ein Nebeneinander von Kohlensäure, Kohlendioxyd, Hydrokarbonat-Ion, Karbonat-Ion und Hydroxyl-Ion zu erwarten; alle diese Bestandteile müssen sich miteinander in ein Gleichgewicht gesetzt haben, d. h. zwischen ihren molaren Konzentrationen müssen gesetzmäßige Beziehungen bestehen. Ihren mathematischen Ausdruck finden diese Gleichgewichte in den beiden folgenden Formeln:

[1]) R. Bunsen und A. A. Berthold, Das Eisenoxyd, ein Gegengift der arsenigen Säure. Göttingen 1834, 2. Aufl., 1837. — R. Bunsen, Poggendorffs Annalen der Physik 1834, 32, 124.
[2]) A. Hague, Chemisches Zentralblatt 1887, 58, 1388.

$$[HCO_3']^2 = 5000\,[CO_3''] \cdot [CO_2 + H_2CO_3] \qquad \text{(mg-Ion/Liter)}$$
und
$$[OH'] \cdot [HCO_3'] = k \cdot [CO_3''] \qquad \text{(mg-Ion/Liter).}$$

In der zweiten Formel bedeutet k die Hydrolysenkonstante, die mit der Temperatur veränderlich ist und deren numerischer Betrag bei verschiedenen Wärmegraden man auf S. 149 angegeben findet.

Wir betrachten zunächst die erste dieser Formeln. Fügt man zu einer Lösung von Hydrokarbonat-Ion freies Kohlendioxyd hinzu, so wächst der Faktor $[CO_2 + H_2CO_3]$ auf der rechten Seite der Formel an. Weil aber trotzdem die Gleichheit beider Formelseiten fortbestehen muß, so folgt daraus, daß ein anderer Faktor auf der rechten Seite, also das Glied $[CO_3'']$ in demselben Verhältnis kleiner werden muß als $[CO_2 + H_2CO_3]$ anwächst. Wird aber $[CO_3'']$ kleiner, so muß — wie eine entsprechende Betrachtung der zweiten Formel lehrt — auch $[OH']$ zurückgehen. D. h. aus der mathematischen Sprache in die Sprache der Tatsachen übertragen: Je mehr freies Kohlendioxyd neben Hydrokarbonat-Ion noch zugegen ist, um so geringer muß die Konzentration an gleichzeitig vorhandenem Karbonat-Ion und Hydroxyl-Ion sein. Und weiter läßt sich in ähnlicher Weise aus den mitgeteilten Formeln eine zweite Tatsache ableiten: Je mehr Karbonat-Ion zu einer Hydrokarbonatlösung hinzugefügt wird, um so mehr muß die Konzentration an freiem Kohlendioxyd abnehmen und diejenige an Hydroxyl-Ion zunehmen.

Wir verzichten an dieser Stelle auf eine allgemeinere mathematische Formulierung dieser Beziehungen und geben statt dessen lieber einige erläuternde Einzelbeispiele. Die folgende Tafel zeigt die Gleichgewichte bei fünf verschiedenen Hydrokarbonatlösungen. Alle fünf sind bereitet durch Auflösen derselben, je 30 Milligramm-Ion Hydrokarbonat-Ion entsprechenden Menge eines Hydrokarbonates zu 1 Liter. Aber nur Lösung III enthält keine weiteren Bestandteile, während in Lösung I außerdem 5 Milli-Mol Kohlendioxyd, in Lösung II 0,1 Milli-Mol Kohlendioxyd, und anderseits in den Lösungen IV und V 0,3 bzw. 5 Milligramm-Ion Karbonat-Ion, in Gestalt eines löslichen Karbonates, hinzugefügt sind. Die Werte gelten unter der Voraussetzung vollständiger Dissoziation der Elektrolyte und beziehen sich auf den Zustand bei 18°.

Gleichgewichte in verschiedenen Hydrokarbonatlösungen (bei 18°).

	I	II	III	IV	V
	1 Liter enthält Milli-Mol bzw. Milligramm-Ion				
freies Kohlendioxyd $(CO_2 + H_2CO_3)$	5,606	0,4676	0,4133	0,2373	0,0357
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	29,928	29,266	29,175	29,328	29,842
Karbonat-Ion (CO_3'')	0,0526	0,3664	0,4119	0,7348	5,098
Hydroxyl-Ion (OH')	0,00032	0,0032	0,0014	0,0025	0,0267

Vergleicht man II und I mit III, so zeigt sich, wie — ganz im Sinne der zuvor aufgestellten Sätze — mit zunehmender Kohlendioxydmenge der Betrag an Karbonat-Ion und Hydroxyl-Ion zurückgeht und in I bereits so gering geworden ist, daß er praktisch vernachlässigt werden kann. Und anderseits bestätigt die Vergleichung von IV und V mit III, daß bei steigendem Karbonatgehalt die Hydrolyse, und mit ihr die Hydroxyl-Ion-Konzentration, zunimmt, das freie Kohlendioxyd hingegen abnimmt. Letzteres kann in V schon praktisch vernachlässigt werden, seine Menge beträgt hier bereits erheblich weniger als 0,1% der Gesamtkohlensäure.

Die Deutung der chemischen Beschaffenheit der Mineralquellen hat bis vor kurzem den geschilderten Verhältnissen noch keine Rechnung getragen. Erst das Deutsche Bäderbuch schuf hierin Wandel; dort sind zum ersten Male Grundsätze aufgestellt und durchgeführt[1]), die den besonderen Gleichgewichtszuständen der Kohlensäure gerecht werden. Die angewendete Art der Berechnung bedurfte seither nur einer geringfügigen Änderung durch F. Auerbach[2]), einer Änderung, die nichts Grundsätzliches betrifft, sondern nur durch die von älteren Ermittlungen zahlenmäßig abweichenden Ergebnisse neuer Bestimmungen der Dissoziationskonstante der Kohlensäure bedingt ist. Die Berechnung wird im übrigen nicht ganz so streng durchgeführt, wie es hier für die mitgeteilten Beispiele geschah, sie hält sich vielmehr absichtlich nur in den Grenzen des praktisch erforderlichen und kommt dadurch in die Lage, sich wesentliche Vereinfachungen zu gestatten. So vernachlässigt nämlich bei allen Wässern, die überschüssiges freies Kohlendioxyd enthalten, die Herausbildung von Karbonat-Ion und Hydroxyl-Ion, bei allen Wässern, die überschüssiges Karbonat-Ion enthalten, die Herausbildung von freiem Kohlendioxyd, setzt also die Konzentrationen der Stoffe, die so gering ausfallen, daß sie praktisch bedeutungslos werden, von vornherein gleich Null. Wir zeigen in der folgenden Tafel, wie die Zusammensetzung derselben fünf Lösungen, auf die sich die vorhergehende bezog, bei der vereinfachten Berechnungsart des Bäderbuchs in Erscheinung treten würde.

Zusammensetzung derselben Hydrokarbonatlösungen (bei 18°), nach der vereinfachten Berechnungsart des Deutschen Bäderbuches.

	I	II	III	IV	V
	1 Liter enthält Milli-Mol bzw. Milligramm-Ion				
freies Kohlendioxyd ($CO_2 + H_2CO_3$)	5,000	8,100	—	—	—
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	30,00	30,00	30,00	30,06	30,02
Karbonat-Ion (CO_3'')	—	—	—	0,498	4,98
Hydroxyl-Ion (OH')	—	—	—	0,0017	0,0166

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit denen der früheren Tafel lehrt ohne weiteres, daß bei den Lösungen I und V die vereinfachte Berechnung ein praktisch ausreichend richtiges Bild von der Zusammensetzung gewährt, und daß nur in Grenzfällen, wie sie Lösung II, III und IV darstellen, wesentlich unzutreffende Ergebnisse erhalten werden. Solche Grenzkonzentrationen kommen aber in der Natur so ausnehmend selten vor, daß über sie im allgemeinen hinweggegangen werden darf.

Wir wenden uns von diesen theoretischen Betrachtungen nunmehr den wirklichen Dingen zu, für deren Verständnis wir in den ersteren den Schlüssel gewonnen haben. Die Hydrokarbonat-Ion enthaltenden Mineralwässer sind von zweierlei Art, je nachdem sie obendrein freies Kohlendioxyd oder Karbonat-Ion enthalten. Die letzteren sind die weitaus selteneren. Sie müssen, wie wir gesehen haben, infolge hydrolytischer Vorgänge, stets praktisch in Betracht kommende Mengen Hydroxyl-Ion enthalten, und die Konzentration des Hydroxyl-Ions übersteigt in ihnen die ihm im reinen Wasser zukommende und zugleich diejenige, bei der der Farbenumschlag des Phenolphtaleins in rot erfolgt (etwa 0,01 mg-Ion/Liter). Solche Wässer

[1]) Deutsches Bäderbuch 1907, S. LVII.
[2]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1912, 38, 582.

sind demnach wirklich alkalisch; sie färben den genannten Indikator rot und stehen schon damit in ausgesprochenem Gegensatz zu jenen anderen, die lediglich ein langgeübter Sprachgebrauch der Balneologie als „alkalisch" bezeichnet, und von denen wir alsbald noch sprechen. Der Grad der Hydrolyse, und damit die Hydroxyl-Ion-Konzentration, nimmt in einer gegebenen Lösung mit steigender Temperatur zu (S. 149). Bei den unten (S. 276) folgenden Analysenbeispielen beziehen sich die betreffenden Angaben auf die Quellentemperatur.

Beispiele für wirklich alkalische Wässer waren bereits den Chemikern einer weiter zurückliegenden Zeit bekannt; sie kennzeichneten sich ihnen, von ihrem damaligen Standpunkte aus, dadurch, daß die Menge der analytisch gefundenen Gesamtkohlensäure nicht für die Bindung zu Hydrokarbonaten ausreichte. Es ist nicht uninteressant, zu sehen, zu welch künstlichen Annahmen gegriffen werden mußte, um die Schwierigkeiten zu umgehen, die sich bei der damals üblichen Berechnung einer Salztabelle boten[1]). Schwierigkeiten, die heute, vom Standpunkte der im Deutschen Bäderbuch, und auch hier, vertretenen physikalisch-chemischen Anschauungen aus, auf das einfachste überwunden sind.

Die meisten der wirklich alkalischen Quellen, die wir kennen, sind sogenannte einfache Quellen, d. h. solche mit weniger als 1 g gelösten festen Stoffen in 1 kg. Zu ihnen gehören z. B. einige der einfachen warmen Quellen von Warmbrunn, ferner die einfache kalte alkalische Quelle des Kainzenbades, die einfachen Radium-Schwefelquellen von Landeck, die einfache, schwach schwefelhaltige Quelle von Wemding. Aber auch mineralstoffreichere Quellen zeigen, wenigstens vereinzelt, die hier in Rede stehende Beschaffenheit, wir nennen als solche die alkalische Therme von Aussig in Böhmen, die sulfatischen Schwefelquellen von Bentheim und von Fiestel, und endlich die sulfatische Kochsalzquelle von Bilchingen.[2]) Zu den wirklich alkalischen Quellen gehören schließlich noch die Geiserquellen Islands und anderer Geiserbezirke: sehr heiße Quellen, die sich außerdem noch durch einen ungewöhnlich hohen Kieselsäuregehalt auszeichnen und von denen wir erst weiter unten (S. 291) näher sprechen. Allen wirklich alkalischen Quellen gemeinsam ist die weitere Eigenschaft, daß in ihnen nicht nur die Bindungszustände der Kohlensäure, sondern auch diejenige der übrigen schwachen Säuren, z. B. der Kieselsäure und der Borsäure, veränderte sind (vgl. S. 286 u. 287). Als Beispiele für ihre Zusammensetzung teilen wir auf S. 276 die Analysen einiger der oben genannten Quellen mit. Sie sind so ausgewählt, daß sie zugleich ein Bild von der Größenordnung gewähren, innerhalb deren die Konzentrationen an Karbonat-Ion und Hydroxyl-Ion schwanken.

Die Begrenzung von Karbonat-Ion und Hydroxyl-Ion auf die verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen, die diese Beispiele wiedergeben, und andererseits die Beschränkung ihres Auftretens auf die wenigen oben genannten Quellentypen, hängt mit Löslichkeitseigenschaften zusammen. Beide Anionen weisen mit einer ganzen Reihe Mineralwasserbestandteile sehr niedrige Löslichkeitsprodukte auf: das Karbonat-Ion mit Calzium-, Baryum-, Strontium-, Ferro-, Mangano-Ion, das Hydroxyl-Ion

---

[1]) Vgl. L. Meyer, Journal für praktische Chemie 1864, 91, 13. — R. Fresenius und H. Fresenius, Chemische Analyse der Antoniusquelle zu Warmbrunn 1890, S. 15—21.

[2]) Nach den im Österreichischen Bäderbuche (S. 270 u. 390) enthaltenen Angaben wäre man versucht, auch die Mathildenquelle zu Gabernigg und die alkalischen Kochsalzquellen zu Rabka hierher zu zählen. Eine nähere Prüfung macht es jedoch wahrscheinlich, daß hier in den, von dem ersten Analytiker herrührenden Salztabellen, die der Umrechnung für das Bäderbuch zugrunde gelegt wurden, summarisch „einfach kohlensaure" Salze statt „doppelt kohlensaure" berechnet worden sind.

	Warmbrunn Antonienquelle	Kaiserbad Kaiserquelle	Aussig Stadtbadquelle	Bentheim Alte Quelle
Temperatur	26,7°	8,0°	31,7°	11,2°
1 kg des Mineralwassers enthält g				
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,006802	0,004082	0,0744	0,0073
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	0,1718	0,2226	0,524	0,0427
Lithium-Ion ($Li^{\cdot}$)	0,000172	0,000041	0,000135	—
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$)	—	0,000413	—	—
Calzium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,02516	0,000726	0,0288	0,5619
Baryum-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	—	—	0,000065	—
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0,000409	0,000056	0,000357	—
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,002169	0,000013	0,00009	0,0479
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,000257	0,00052	0,000629	—
Mangano-Ion ($Mn^{\cdot\cdot}$)	—	0,00006	—	—
Kupri-Ion ($Cu^{\cdot\cdot}$)	—	0,000005	—	—
Blei-Ion ($Pb^{\cdot\cdot}$)	—	0,00005	—	—
Aluminium-Ion ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$)	0,000063	—	0,000150	—
Nitrat-Ion (NO_3')	—	0,00043	—	0,0177
Chlor-Ion (Cl')	0,02958	0,007462	0,1135	0,0393
Brom-Ion (Br')	0,000222	0,00002	—	—
Jod-Ion (J')	0,000005	0,000045	—	—
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,1918	0,03169	0,2516	1,589
Thiosulfat-Ion (S_2O_3'')	—	—	—	0,00752
Hydrophosphat-Ion (HPO_4'')	0,000258	—	—	—
Hydroarsenat-Ion ($HAsO_4''$)	0,000144	—	—	—
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	**0,131**	**0,038**	**0,207**	**0,3398**
Karbonat-Ion (CO_3'')	**0,0404**	**0,261**	**0,424**	**0,0423**
Hydrosilikat-Ion ($HSiO_3'$)	**0**	**0,00897**	**0,0074**	—
Hydrosulfid-Ion (HS')	—	—	—	0,0215
Hydroxyl-Ion (OH')	**0,0011**	**0,0060**	**0,014**	**0,00022**
Organische Stoffe	—	0,01199	—	—
meta-Kieselsäure (H_2SiO_3)	0,0831	0,0039	0,0112	—
	0,733	0,615	1,060	2,352
freies Kohlendioxyd (CO_2)	0	0	0	0

mit Magnesium-, Ferro- und Mangano-Ion usw. Damit ergibt sich, daß sie neben erheblichen Mengen der genannten Kationen nicht vorkommen können, und im wesentlichen auf überhaupt an Mineralstoffen arme Wässer (einfache Quellen) oder wenigstens an diesen Stoffen arme, d. h. reichlicher nur Chlor- und Natrium-Ion enthaltende (Kochsalz- und Solquellen) beschränkt bleiben müssen.

Im übrigen zeigt eine nähere Prüfung auffallende, aber wohl nur scheinbare Ausnahmen von dem Gesetz der Löslichkeitsprodukte. Das Löslichkeitsprodukt des Calciumkarbonats beträgt bei 18—25° 0,017 Milligramm-Ion/Liter, demgegenüber erreichen in den vier oben wiedergegebenen Analysenbeispielen die Ionenprodukte $[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [CO_3'']$ die Werte 0,43 bzw. 0,41, bzw. 5, bzw. 9,1 Milligramm-Ion/Liter. Das sind Überschreitungen des zu erwartenden Wertes um das 24- bis 582 fache; sie dürften einen Hinweis darauf enthalten, daß auch das Calcium-Ion in ähnlicher Weise zur Bildung komplexer Ionen neigt, wie wir das früher vom Magnesium-Ion wahrscheinlich machten (S. 234).

Wir wenden uns nunmehr vom Karbonat-Ion und Hydroxyl-Ion zum Hydrokarbonat-Ion, das ja, wie unsere Betrachtungen lehrten, in keiner der wirklich alkalischen Quellen fehlte, in anderen Quellen aber, die freies Kohlendioxyd enthalten, also vor allem in den Säuerlingen, sich finden kann, auch ohne daß praktisch

in Betracht kommende Mengen der beiden anderen genannten Anionen neben ihm zugegen wären. In ihnen ist es dann auch in einer wesentlich höheren Konzentration anzutreffen; Angaben darüber haben wir schon früher in anderem Zusammenhange (S. 221 u. 222) gemacht und wiederholen nur kurz, daß erdige Säuerlinge in der Regel zwischen 20 und 30 Milligramm-Ion (1,2—1,8 g) in 1 kg, alkalische Säuerlinge oft zwischen 40 und 70 Milligramm-Ion (2,4—4,2 g) in 1 kg enthalten. Doch bedeutet der letzte Wert keineswegs einen Höchstwert, diese dürften — soweit wir sehen — etwa bei einer neuseeländischen Quelle zu Hikutaia, Puriri (Bezirk Auckland), bei der Johannquelle zu Luhatschowitz, bei einer Quelle im Pine Creek-Tal bei Atlin in Britisch-Columbien und bei der Quelle von Szolyva erreicht werden. Die vier genannten Quellen enthalten 5,306, bzw. 6,146, bzw. 6,339, bzw. 6,566 g Hydrokarbonat-Ion in 1 kg, entsprechend 86,97—107,6 Milligramm-Ion. Die an erster, zweiter und vierter Stelle genannten Wässer gehören zu den sogenannten alkalischen, das an dritter Stelle aufgeführte ist ein erdiges. Es enthält insgesamt 7,830 g gelöste feste Stoffe in 1 kg und als einzigen Hauptbestandteil neben dem Hydrokarbonat-Ion nur eine dem letzteren ungefähr äquivalente Menge Magnesium-Ion im Betrage von 1,158 g in 1 kg; über seinen Gehalt an freiem Kohlendioxyd finden wir in der uns vorliegenden Wiedergabe der Analyse[1]) nichts angegeben.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Gruppen sind die muriatischen Quellen und die Bitterquellen ärmer, zuweilen sogar sehr arm an Hydrokarbonat-Ion; das gleiche gilt natürlich auch für die meisten einfachen Quellen.

Unter den Hydrokarbonat-Ion enthaltenden Quellen nehmen die schon mehrfach genannten sogenannten alkalischen Quellen eine besondere Stellung ein. Es sind das diejenigen, von denen man früher zu sagen pflegte: sie „enthielten" doppeltkohlensaures Natron, und von denen man heute, nach dem Vorschlag von L. Grünhut[2]), besser sagt: sie weisen „engere Alkalität" auf. Mit dieser engeren Alkalität hat es folgende Bewandtnis.

Kocht man ein Mineralwasser längere Zeit und dampft es schließlich auf eine kleine Raummenge ein, so wird es hierbei sein gesamtes freies Kohlendioxyd verlieren, und darüber hinausgehend auch dasjenige Kohlendioxyd, das sich, bei der ständig erforderlich werdenden Neueinstellung des Gleichgewichtzustandes, aus dem Hydrokarbonat-Ion durch dessen Zerfall ergänzt. So wird allmählich auch das Hydrokarbonat-Ion praktisch vollständig verschwinden und an seiner Stelle bleibt eine äquivalente Menge Karbonat-Ion im Eindampfungsrückstande zurück. Während des fortschreitenden Eindampfens hat das Karbonat-Ion mit den vorhandenen Erdalkali- und Schwermetall-Ionen praktisch unlösliche Karbonate gebildet. War nun die Hydrokarbonat-Ion-Konzentration des Wassers — gemessen in Äquivalenten — größer als die Konzentration der letztgenannten Kationen, dann enthält der Eindampfungsrückstand auch noch leicht lösliche Karbonate.[3]) Ihre Menge, gemessen in Milli-Val in 1 kg, bezeichnet man als „engere Alkalität", und man hat die Wässer, bei denen sie auftritt, „alkalische" genannt, weil sie nach dem Einkochen infolge der Hydrolyse des entstandenen Karbonat-Ions alkalisch gegen

[1]) F. W. Clarke, The data of geochemistry. 2. Aufl. Washington 1911, S. 190.

[2]) Zeitschrift für Balneologie 1911/12, 4, 471.

[3]) Durch alkalimetrische Titrierung eines wäßrigen Auszuges des Eindampfungsrückstandes läßt sich die Menge der leicht löslichen Karbonate und damit auch die „engere Alkalität" unmittelbar analytisch ermitteln. Doch darf man hierbei nicht versäumen, für die titrierbare Alkalität der mit in Lösung gegangenen Magnesium- und (zuweilen auch) Calciumverbindungen entsprechende Korrekturen zu ermitteln und abzuziehen.

Phenolphtalein (und auch gegen Lakmus) reagieren. Die Größe der engeren Alkalität läßt sich aus den am Mineralwasser selbst erhaltenen Analysenergebnissen ableiten, wenn man die Milli-Val-Summe aller Erdalkali- und Schwermetall-Ionen von der in Milli-Val ausgedrückten Hydrokarbonat-Ion-Konzentration abzieht. Wir führen die Rechnung beispielsweise für die Biliner Josefsquelle vor. Deren Analyse ergab:

Hydrokarbonat-Ion	71,85 Milli-Val	Calcium-Ion . . .	7,578	Milli-Val
		Strontium-Ion . .	0,0260	
		Magnesium-Ion . .	4,155	
		Ferro-Ion . . .	0,0572	
		Mangano-Ion . .	0,0022	
		zusammen . .	11,818	

Engere Alkalität = 71,85 − 11,818 = **60,03 Milli-Val/kg.**

Bei der bis vor kurzem üblichen Berechnung der Mineralwasseranalysen auf Salze ergab sich ein dieser engeren Alkalität entsprechender Gehalt — im vorliegenden Beispiel also 5,043 g/kg — an Natriumhydrokarbonat (einschließlich Lithiumhydrokarbonat).

Die engere Alkalität der Quellen verdient sowohl in chemisch-geologischer als auch in balneologischer Beziehung unsere Aufmerksamkeit. In chemisch-geologischer deshalb, weil eine derartige Beschaffenheit eines Wassers nur durch unmittelbare Auflösung von Natriumkarbonat zustande kommen kann. Das kommt — bei der verhältnismäßig geringen geologischen Verbreitung fertig gebildeter Soda in der Natur — darauf hinaus, daß das Wasser unter Mitwirkung gelösten Kohlendioxyds das Natriumkarbonat durch Zersetzung von Silikaten (namentlich Natronkalkfeldspaten) erst bildet und alsbald sich damit belädt. Eine zweite Entstehungsmöglichkeit alkalischer Quellen kann man sich zwar noch theoretisch ausdenken, wird ihr aber kaum Wirklichkeit zuschreiben dürfen. Es ist das die Vorstellung, daß eine Ader calziumhydrokarbonathaltigen Wassers mit einer anderen Wasserader, die Natriumsulfat enthält, zusammentrifft, und daß hierbei die Konzentrationsverhältnisse derartig sind, daß es zur Ausfällung von Calziumsulfat kommt; das gemischte Wasser wird dann — nach dieser Ausscheidung von Gips — engere Alkalität besitzen müssen. Gegen eine derartige Bildungsweise spricht, daß nach den Erfahrungen von H. Vater[1]) beim Zusammenbringen solcher Lösungen, auch bei Sättigung, gar kein Niederschlag entsteht. Nur Kaliumsulfat gibt bei höherer Konzentration (über 225 Millimol in 1 Liter) mit Calziumhydrokarbonatlösung eine Fällung, die einem Doppelsalz $K_2Ca(SO_4)_2 + H_2O$ entspricht. Und weiter kommt hinzu, daß kaum ein alkalisches Wasser benannt werden könnte, das in seiner chemischen Zusammensetzung das Merkmal einer solchen Entstehungsweise aufwiese, d. h. an Calziumsulfat gesättigt wäre, in dem also — mit anderen Worten — das Ionenprodukt $[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [SO_4'']$ dem Löslichkeitsprodukt des Gipses gliche.

Die balneologische Bedeutung des Phänomens der engeren Alkalität beruht darin, daß man einmal sein Auftreten — selbst wenn es nur unerheblich war — lange Zeit als entscheidend für die Zuteilung eines Wassers zu den Mineralquellen angesehen hat, und zum anderen, daß man die „alkalischen" Wässer als eine spezifische Gruppe heraushebt, der man besondere Wirkungen und Heilanzeigen zuschreibt. In erster Beziehung verweisen wir auf das, was oben auf S. 160 gesagt wurde, und wiederholen lediglich, daß engere Alkalität bei den gemeinen Wässern zwar nur verhältnismäßig selten auftritt, aber in gewissen Gegenden und unter bestimmten ge-

[1]) Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie 1898, 30, 373.

logischen Bedingungen doch nicht völlig fehlt. Es war daher im Laufe der Zeit nötig geworden, statt der bloßen Tatsache ihres Auftretens, die Überschreitung eines unteren Grenzwertes zum Kennzeichen von Mineralwässern zu wählen, und als einen solchen Grenzwert haben wir den Betrag von 4 Milli-Val/kg angegeben.

Die alkalischen Mineralquellen dienen vorwiegend zur Trinkkur; viele von ihnen, die zugleich Säuerlinge sind und sich durch besonderen Wohlgeschmack auszeichnen, werden, über die therapeutische Verwendung hinaus, gern und häufig als alltägliches Getränk und Tafelwasser benutzt. Ihre spezifische Wirkung hat man öfter in der Richtung einer Neutralisation oder sogar einer Alkalisierung der Körperflüssigkeiten deuten wollen, solche Anschauung aber angesichts unserer fortschreitenden Erkenntnis einschränken müssen. Unsere Darstellung hat bereits hervorgehoben, daß die „alkalischen" Mineralwässer gar nicht wirklich alkalisch reagieren, daß sie vielmehr eine solche Reaktion erst nach längerem Kochen gewinnen, also unter Bedingungen, die von denjenigen, unter denen sie aufgenommen werden und denen sie im Körper ausgesetzt sind, ganz wesentlich abweichen. Im Naturzustande sind sie nur gegen den Indikator Methylorange alkalisch, gegen Phenolphtalein aber ausgesprochen sauer, und diese Tatsache allein beweist uns schon, daß ihre Wasserstoff-Ion-Konzentration höher ist als die des reinen Wassers (bei 18° rund $0,8 \cdot 10^{-7}$ mg-Ion/l), daß sie im Sinne des Chemikers also sogar als saure Flüssigkeiten anzusprechen sind. Diese Azidität verdanken sie ihrem Gehalt an freier Kohlensäure, die — unter Spaltung in Wasserstoff-Ion und Hydrokarbonat-Ion — einer geringfügigen und durch die Gegenwart der Hydrokarbonate überdies noch zurückgedrängten (S. 146) Dissoziation anheimfällt.

Schon das angeführte Verhalten der alkalischen Wässer gegen die Indikatoren Methylorange und Phenolphtalein läßt einen Schluß auf die Größenordnung ihrer Wasserstoff-Ion-Konzentration zu. Der Umschlag zur Säurefärbung erfolgt bei ersterem erst bei einer Wasserstoff-Ion-Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mg-Ion/l, bei letzterem bei $1 \cdot 10^{-8}$ mg-Ion/l. Wir müssen also schließen, daß die Wasserstoff-Ion-Konzentration alkalischer Säuerlinge kleiner als der erste und größer als der zweite Wert ist. Das wird durch Experimental-Untersuchungen von L. Michaelis[1]) bestätigt. Er ermittelte die wirkliche Wasserstoff-Ion-Konzentration einiger Karlsbader Mineralwässer mittels der sogenannten Methode der Gasketten und fand bei einer Versuchstemperatur von durchschnittlich etwa 18°:

am Mühlbrunnen	$1,2 \cdot 10^{-6}$ mg-Ion/l,
am Sprudel	$1,7 \cdot 10^{-6}$
am Marktbrunnen	$2,9 \cdot 10^{-6}$

Nach 24 stündigem Stehen des Mineralwassers in offenen flachen Schalen, wobei natürlich die freie Kohlensäure entwich, war damit auch die Wasserstoff-Ion-Konzentration geringer geworden; sie betrug dann nur noch (bei etwa 19°):

am Mühlbrunnen	$3,4 \cdot 10^{-8}$ mg-Ion/l,
am Sprudel	$3,5 \cdot 10^{-8}$
am Marktbrunnen	$3,8 \cdot 10^{-8}$

Erst in solch verändertem Zustande reagieren die Wässer wirklich alkalisch. Die Azidität, die sie im frischen Zustande aufweisen, ist beträchtlich größer als die des Blutes, das unter normalen und pathologischen Verhältnissen bei 38° eine fast konstante Wasserstoff-Ion-Konzentration von $0,45 \cdot 10^{-7}$ mg-Ion/l besitzt und

[1]) Zeitschrift für Balneologie 1913/14, S. 336; 1914/15, S. 311.

damit hinter derjenigen des reinen Wassers von gleicher Temperatur ($1{,}7 \cdot 10^{-7}$) merklich zurückbleibt. Das Blut ist also wirklich alkalisch und kann — wie Michaelis mit Recht schließt — auf keinen Fall durch noch so reichliche Mengen des saure Eigenschaften besitzenden Karlsbader Wassers noch alkalischer werden. Diese Ergebnisse widersprechen der landläufigen Auffassung, die eine solche Brunnenkur als „Alkalitherapie" anspricht.

Dennoch hat diese Auffassung eine gewisse Berechtigung, wenn man die weitergreifenden Veränderungen im Körperhaushalt ins Auge faßt. Wird das getrunkene Karlsbader Wasser in das Blut resorbiert, so wird letzteres reicher an Hydrokarbonaten und an freiem Kohlendioxyd. Die erste Reaktion des Organismus hierauf ist die Ausscheidung des überschüssigen Kohlendioxyds durch die Lunge, so daß von ihm nur soviel neben dem Hydrokarbonat-Ion zurückbleibt, daß das Mengenverhältnis demjenigen des normalen Blutes entspricht, die normale Wasserstoff-Ion-Konzentration des Blutes also erhalten bleibt. Die absolute Konzentration des Hydrokarbonat-Ions und des Kohlendioxyds sind bei Erreichung dieses Zustandes noch über die Norm hinaus erhöht, die „titrierbare Alkalität" des Blutes ist demnach angestiegen.

Auch diese Veränderung ist nur von kurzer Dauer. Bei der bekannten regulatorischen Neigung des Blutes zur Wiederherstellung seines normalen osmotischen Druckes und seiner normalen chemischen Zusammensetzung nach erfolgtem Eingriffe, muß eine zweite Reaktion des Körpers einsetzen mit dem Ziele, das in das Blut aufgenommene Kohlendioxyd-Hydrokarbonat-Gemisch wieder auszuscheiden. Das vollbringen in erster Linie die Nieren, und da die Wasserstoff-Ion-Konzentration des normalen Harnes (etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mg-Ion/l) größer ist als die des Karlsbader Wassers, so wird sie durch den Zutritt seiner Bestandteile herabgesetzt werden können: die Alkalisierung, die für das Blut in Abrede gestellt werden mußte, wird sich am Harn zeigen. Und in gleicher Weise wird auch für die Gewebesäfte eine Zunahme der Alkalisierung unterstellt werden dürfen. Selbstredend handelt es sich bei alledem nur um geringe, rasch abklingende Einflüsse, die erst im Laufe der wochenlang fortgesetzten Kur eine sichtbare Wirkung auf die Säurebilanz des Organismus äußern können.

Thiosulfat-Ion. Das Ion der Thioschwefelsäure, S_2O_3'', findet sich in zahlreichen Schwefelquellen vor. Wahrscheinlich ist seine Verbreitung noch größer als wir sie zurzeit kennen, da noch nicht alle Analytiker diesem Bestandteil die gebührende Aufmerksamkeit schenken. Es wird also vielleicht noch in gar manchen Schwefelquellen gefunden werden, wenn man nur erst systematisch darauf prüft. In sauren Flüssigkeiten ist Thiosulfat-Ion nicht beständig; es zerfällt beim Ansäuern seiner Lösungen in Schwefel und Hydrosulfit-Ion

$$S_2O_3'' + H^{\cdot} = S + HSO_3'.$$

Mineralquellen, die freie starke Säuren enthalten, können demnach Thiosulfat-Ion nicht zu ihren Bestandteilen zählen.

Die Thiosulfat-Ion-Konzentration der Schwefelquellen ist meist unerheblich und macht nur einen geringen Bruchteil des sogleich (S. 282) zu erwähnenden titrierbaren Schwefels aus, der seinerseits wiederum den Betrag von 2 Milli-Mol in 1 kg nur selten erreicht und noch seltener übersteigt. Es scheint, als ob Mengen von mehr als etwa 0,3 Milligramm-Ion (entsprechend 0,034 g) Thiosulfat-Ion in 1 kg nur noch sehr selten vorkommen; häufig ist der Gehalt ganz erheblich geringer.

Hydrosulfid-Ion ist das Ion des Schwefelwasserstoffs, der als schwache Säure nach

$$H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'$$

dissoziiert ist. In reinen wäßrigen Lösungen erreicht die Dissoziation nur einen sehr geringen Betrag (vgl. die Tafel auf S. 145); solche Lösungen enthalten demnach — wie alle Lösungen sehr schwacher Säuren — praktisch nur die ungespaltene Verbindung. Anderseits enthält eine Lösung eines Hydrosulfids, d. h. eines Salzes des Schwefelwasserstoffs, Hydrosulfid-Ion (HS') in beträchtlicher Menge. Die Hydrolyse der Hydrosulfide ist noch fast unmerklich klein: ein Wegfangen von Wasserstoff-Ionen des Wassers (S. 147) und damit eine Bildung freien Schwefelwasserstoffs kommt in ihren reinen Lösungen praktisch nicht in Betracht.

Das wird sofort anders, wenn man der Lösung eine stärkere Säure zusetzt und ihre Wasserstoff-Ion-Konzentration damit erheblich über die des reinen Wassers hinaus vermehrt. Jetzt beginnt das Wegfangen der Wasserstoff-Ionen und die Hydrosulfid-Ionen verschwinden, indem sie ungespaltenen Schwefelwasserstoff bilden. Ist die zugesetzte Säure sehr stark, so läuft die geschilderte Reaktion praktisch vollständig zu Ende und die Lösung enthält nur noch freien Schwefelwasserstoff und gar kein Hydrosulfid-Ion mehr. Ist sie dagegen nur wenig stärker als der Schwefelwasserstoff, dann wird nur ein, von der Menge der zugesetzten Säure abhängiger Anteil der Hydrosulfid-Ionen solcher Reaktion anheimfallen.

Das geschieht beispielsweise auf Zusatz von Kohlensäure, deren scheinbare Stärke etwa nur dreimal so groß ist wie die Stärke des Schwefelwasserstoffs. Gibt man zu einer Lösung, die im Liter 1 Milligramm-Ion Hydrosulfid-Ion enthält, 1 Millimol Kohlendioxyd hinzu, so werden 64,6% des Ions in freien Schwefelwasserstoff übergeführt; erhöht man den Kohlendioxydzusatz auf 50 Millimol, so steigt die in Freiheit gesetzte Menge Schwefelwasserstoff auf 99,4% der ursprünglich als Ion vorhandenen. Dabei geht, in einem wie im anderen Falle, natürlich eine entsprechende Menge Kohlendioxyd in Hydrokarbonat-Ion über.

Enthält die Lösung Hydrokarbonat-Ion bereits von Haus aus, so beeinflußt dasselbe das zu erwartende Gleichgewicht, und die Anteile des Hydrosulfid-Ions, die in Schwefelwasserstoff übergeführt werden, bleiben merklich geringer. Wir geben in der folgenden Tafel die Gleichgewichte wieder, die sich herausbilden, wenn man

Gleichgewichte in einer Lösung von 1 mg-Ion/l Hydrosulfid-Ion und 9 mg-Ion/l Hydrokarbonat-Ion auf Zusatz steigender Mengen von Kohlendioxyd

Zugesetzte Menge Kohlendioxyd	Im Gleichgewichtszustand enthält die Lösung			
	Hydrosulfid-Ion (HS')	freien Schwefelwasserstoff (H_2S)	Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	freies Kohlendioxyd (CO_2)
Millimol/l	Milligramm-Ion bzw. Millimol in 1 Liter			
0	1	0	9	0
1	0,7800	0,2200	9,220	0,780
2	0,6325	0,3675	9,367	1,633
5	0,3959	0,6041	9,604	4,396
10	0,2406	0,7594	9,759	9,241
25	0,1096	0,8904	9,890	24,11
50	0,05732	0,9427	9,943	49,06

einer Lösung, die im Liter 1 mg-Ion Hydrosulfid-Ion und 9 mg-Ion Hydrokarbonat-Ion enthält, steigende Mengen von Kohlendioxyd zusetzt.

Je höher die Kohlendioxyd-Konzentration steigt, um so höher steigt — das lehrt diese Tafel — auch die Konzentration des freien Schwefelwasserstoffs; aber immer noch bleibt schließlich ein Rest Hydrosulfid-Ion zurück. Den allgemeinen Ausdruck für diese Gleichgewichte ermittelte Fr. Auerbach[1]; er fand folgende Beziehung auf:

$$\frac{[HS'] \cdot [CO_2 + H_2CO_3]}{[H_2S] \cdot [HCO_3']} = 0,3.$$

Was für Lösungen, wie die soeben betrachteten, gilt, das hat auch Gültigkeit für die Mineralquellen, die die gleichen Stoffe enthalten: auch in ihnen müssen dieselben Gleichgewichte herrschen. Keine Kohlendioxyd enthaltende Quelle kann nur Schwefelwasserstoff oder nur Hydrosulfid-Ion, sie muß vielmehr beide nebeneinander enthalten, und obwohl der Analytiker zunächst nur einen Wert für die Summe beider zu ermitteln vermag, soll er darauf bedacht sein, den Gesamtbetrag rechnerisch mit Hilfe der Auerbachschen Formel auf beide Bestandteile zu verteilen. Ist hingegen eine Quelle „wirklich alkalisch" (S. 275), dann enthält sie allen Hydrosulfidschwefel als Ion, ist sie mineralsauer, dann ist er vollständig als freier Schwefelwasserstoff zugegen. Diese Grundsätze wurden im Deutschen Bäderbuche für die Deutung der Zusammensetzung der Schwefelquellen folgerichtig durchgeführt, nachdem frühere Versuche, auf rein analytischem Wege ohne Zuhilfenahme physikalisch-chemischer Lehren zu einer Deutung des Zustandes des Schwefelwasserstoffes in den Mineralquellen zu gelangen[2], vergeblich geblieben waren und geblieben sein mußten.

Gegenüber einer Differenzierung, wie sie die vorstehend begründete Anschauung geschaffen hat, darf man freilich nicht vergessen, daß Hydrosulfid-Ion und freier Schwefelwasserstoff chemisch, und gewiß auch pharmakologisch, zusammen gehören, daß das Verhältnis zwischen beiden mit jeder Änderung im Zustande des Wassers sich ändert — z. B. beim Abstehen mit jedem Kohlendioxydverlust und, vor allem, nach dem Genuß mit jeder Beeinflussung der Hydrokarbonat-Ion-Konzentration durch die hinzutretenden Verdauungssekrete —, daß aber schließlich bei allen derartigen Eingriffen eines unverändert bleibt: die Summe beider Bestandteile. Hat man eine Vergleichung verschiedener Quellen mit Beziehung auf ihre Stärke durchzuführen, so baut man sie am besten zunächst auf diese Summe auf. Diese selbe Summe ist es auch, die der Analytiker bei der maßanalytischen Bestimmung des Gesamtsulfidschwefels mittels Jodlösung erhält, sofern Thiosulfat-Ion fehlt. Ist solches zugegen, dann wird der vierte Teil des in ihm enthaltenen Schwefels mitbestimmt. Wir zweifeln nicht, daß, bei der gewohnheitsmäßigen Nichtbeachtung des Thiosulfat-Ions durch manche Analytiker, viele der vorliegenden Angaben über den Sulfidschwefelgehalt dieses Viertel Thiosulfatschwefel mit einschließen, und wir haben deshalb immer die Anschauung vertreten, daß — solange solche Unsicherheit herrscht — die Vergleichung der Schwefelquellen in Beziehung auf ihre Stärke nach dem unmittelbaren Ergebnis des maßanalytischen Versuches ausgeführt werden sollte. Von diesem Standpunkt aus gelangt man zu dem Begriffe des „titrierbaren Schwefels" oder — wie auch vielfach gesagt wird — des „Ge-

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie 1904, 49, 217; Balneologische Zeitung 1904, 15, Nr. 29.

[2] Vgl. z. B. Th. Simmler, Journal für praktische Chemie 1857, 71, 1.

samtschwefels". Er entspricht dem Werte $H_2S = HS' + \frac{1}{2} S_2O_3''$, ausgedrückt in Grammen Schwefel (S) in 1 kg Mineralwassers.

Der Gehalt der Mineralquellen an titrierbarem Schwefel hält sich in sehr niedrigen Grenzen: von 0,001 g/kg aufwärts rechnet man die Wässer schon zu den Schwefelquellen, sofern dargetan ist, daß ihre auffälligste Wirkung auf diesem Bestandteil beruht. Im folgenden geben wir eine Zusammenstellung der wichtigsten Schwefelquellen, deren Gehalt an titrierbarem Schwefel 0,005 g/kg übersteigt, geordnet nach der anwachsenden Menge. Die Tafel ist eine, auf Grund des seitdem erschienenen Materials überarbeitete Ausgestaltung einer früher von E. Hintz[1]) veröffentlichten.

	Titrierbarer Gesamt-Schwefel g in 1 kg
Haßfurt, obere Quelle	0,00552
untere Quelle	0,00553
Warasdin-Töplitz	0,0056
Sulz a. Peißenberg, Schwefelquelle	0,0056
Langenbrücken, Kurbrunnen	0,00603
Aachen, Rosenquelle	0,00635
Steinhof (Tirol), Schwefelquelle	0,00651
Weilbach, Schwefelquelle	0,00711
Molitg (Ost-Pyrenäen), Llupia 1	0,0074
Baden b. Wien, Mariazellerbad	0,00740
Amélie les bains, Aragoquelle	0,0077
Aachen, Kaiserquelle	0,00781
Harrogate, starkes Schwefel-Spa	0,00795
Baden b. Wien, Peregrinibad	0,00838
Karolinenbad	0,00860
Hohenstadt, Königsbrunnen	0,0086
Baden b. Wien, Sauerhofbad	0,00867
La Caille (Hochsavoyen)	0,0092
Baden b. Wien, Engelsbad	0,00915
Salzschlirf, Schwefelquelle	0,00969
Baden b. Wien, Peterbad	0,00991
Laßnitz (Kärnten), Schwefelquelle	0,00998
Hohenstadt, Parkbrunnen	0,0099
Guagno (Corsica)	0,0099
Eaux Bonnes, Vieillequelle	0,0100
Cauterets, Cäsarquelle	0,0101
Pjatigorsk (Kaukasus), Alexander Jermolow	0,01017
Graus d'Olette (Ostpyrenäen), St. André	0,0102
Baden b. Wien, Johannesbad	0,01103
Limmer, Schwefelquelle	0,0111
Baden b. Wien, Leopoldsbad	0,01128
Saint Sauveur, Damenquelle	0,0113
Baden b. Wien, Frauenbad	0,01142
Nenndorf, Schlammquelle Sole	0,01144
Baden b. Wien, Josefsbad	0,01152
Les Escaldas (Ostpyrenäen)	0,0116
Barèges, Neues Bad	0,0116
Montmirail	0,0117
Ax (Ariège), Große Schwefelquelle	0,0118
Boll (Württemb.)	0,012
Baden b. Wien, Ursprung	0,01227

[1]) Chemische Untersuchung der Trink- und Gewölbequelle des Königlichen Bades Nenndorf 1907, S. 49. — Die neue Heilquelle zu Wiessee am Tegernsee 1911, S. 27.

	Titrierbarer Gesamt-Schwefel g in 1 kg
Jakabeny, obere Quelle	0,0123
untere Quelle	0,0128
Barzun bei Barèges	0,0131
Berthemont-Roquebillière (Seealpen)	0,0133
Parád-Czevicze	0,0140
Harrogate, milde Hospital-Schwefelquelle	0,0140
Saint Sauveur, Hontalade	0,0145
Gazost (Hoch-Pyrenäen)	0,0149
Barèges, Entréequelle	0,0158
Marlioz (Savoien) ?	0,0169
Schimberg, Schwefelquelle	0,017
Gögging, Stinker	0,0172
Gamarde (Landes)	0,0176
Langenbrücken, Schwefelquelle	0,0177
Barèges, Tambourquelle	0,0191
Montbrun les bains (Drôme), Felsenquelle	0,0193
Labassère (Hoch-Pyrenäen)	0,0195
Harrogate, milder Montpellier-Schwefelbrunnen	0,0199
Langenbrücken, Waldquelle	0,0201
Bentheim, alte Quelle	0,0214
Kéró, Bánffyquelle	0,0224
Aachen, Pockenbrünnchen	0,0234
San Stefano, muriat. Schwefelquelle	0,0236
Aachen, Kochbrunnen	0,0238
Oldesloe, Schwefelquelle	0,024
Bagnères de Luchon, Bosquet	0,0243
Nenndorf, Badequelle	0,02434
Ledde, Hermannsquelle im Haus	0,0256
Hohenems	0,0263
Bagnères de Luchon, Bordeu III	0,0268
Salzhausen, Schwefelquelle	0,0271
Enghien les bains, Deyeux	0,0277
Ledde, Hermannsquelle im Garten	0,0281
Tennstedt, Schwefelquelle	0,0285
Heustrich	0,0299
Bagnères de Luchon, Bordeu I	0,0316
Bayen	0,0317
Truskawiec, Sarowiczquelle	0,0326
Allevard (Isère)	0,0355
Les Fumades	0,0364
Fiestel, Augenbrunnen	0,0403
Harrogate, starke Hospital-Schwefelquelle	0,0413
Langensalza, Schwefelquelle	0,0425
Enghien les bains, Source du lac	0,0435
Pêcherie	0,0436
Eilsen, Georgenquelle	0,0439
Swoszowice, Hauptquelle	0,0446
Sandefjord, muriat. Schwefelquelle	0,0447
Herkulesbad, Szaparyquelle	0,0450
Fiestel, Trinkbrunnen und Badequelle	0,0462
Swoszowice, Napoleonquelle	0,0468
Eilsen, Julianenquelle	0,0489
Wipfeld, Ludwigsquelle	0,04898
Herkulesbad, Elisabethquelle	0,0542
Schinznach, Schwefelquelle	0,0581
Gurnigel, Schwarzbrünnli	0,0584
Nenndorf, Trinkquelle	0,05897

	Titrierbarer Gesamt-Schwefel g in 1 kg
Niemirów (Galizien) Marienquelle	0,0579
Stachelberg	0,0582
Sebastiansweiler, obere Quelle	0,0592
Nenndorf, Gewölbequelle	0,05968
Deutsch Altenburg, Schwefelquelle	0,0610
Leuk, Balmquelle	0,0644
Spalato, Schwefelkochtherme	0,0656
Innichen, Schwefelquelle	0,0691
Bad Ratzes (Tirol), Schwefelquelle	0,0748
Ischl, Salzbergschwefelquelle	0,0783
Kreuth, Schwaighofquelle	0,089
Harrogate, alter Schwefelbrunnen	0,0923
Pustomyty (Galizien)	0,0948
Lubien, Ludwikaquelle	0,0989
Kreuth, Stinker	0,10
Wiessee	0,1054
Harrogate, starker Montpellier-Schwefelbrunnen	0,1071
Stabio	0,109
Lostorf, Quelle B	0,146
Quelle A	0,188
Truskawiec, Edwardsquelle	0,2050
Challes, Grande source	0,213
Brussa, Therme des großen Bades	0,3124

Weiteres über die Schwefelverbindungen in Mineralwässern findet man in den auf S. 323 folgenden Erörterungen über den gasförmigen freien Schwefelwasserstoff.

d) Nichtelektrolyte.

Zu den in Mineralquellen vorkommenden Stoffen, die nicht praktisch beachtenswert dissoziiert sind und darum den Nichtleitern der Elektrizität gleichgestellt werden können, gehören — abgesehen von den gasförmigen Bestandteilen —: Arsenige Säure, Borsäure, Kieselsäure, Titansäure und Organische Stoffe. Hiervon ist die arsenige Säure schon oben (S. 269) im Zusammenhange mit den anderen Arsenverbindungen besprochen.

Borsäure. Wenn auch die Borsäure nicht in quantitativ erheblichem Betrage am Aufbau der Erdrinde teilnimmt, so scheint doch ihre regionale Verbreitung nicht unerheblich zu sein. Seit langem kennt man die eigenartigen Borsäurefumarolen Toskanas[1], und kennt als Vorkommen im Mineralreich Borate wie Borocalcit oder Boracit u. a. m. und Boro-Silikate, wie z. B. den Turmalin. Vor allem aber wissen wir neuerdings, daß Borsäurespuren zu den regelmäßigen Bestandteilen der Pflanzenaschen gehören und müssen daraus schließen, daß sie allenthalben zu den Bestandteilen des pflanzentragenden Bodens gehören. Dann ist es aber auch nicht verwunderlich, daß sie von den Bodenwässern aufgenommen wird und in den Mineralquellen als regelmäßiger Gemengteil erscheint.

Der erste, der sie in einer Mineralquelle, und zwar im Wiesbadener Kochbrunnen, auffand, war R. Fresenius[2]; heute kennt man sie in sehr vielen Wässern.

Die Borsäure ist eine viel schwächere Säure als die Kohlensäure; sie kann neben ihr nur als freie ungespaltene Säure zugegen sein. Das geht bereits aus dem Ver-

---

[1] C. Schmidt, Liebigs Annalen der Chemie 1856, 98, 273.

[2] Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde 1852, 8, II, 94.

hältnis der Dissoziationskonstanten hervor und ist überdies von L. Grünhut[1] durch besondere Versuche nochmals bestätigt. Unter diesen Umständen war die ältere Auffassung, die für die Borsäure in den Mineralwässern meistens den gleichen Zustand wie im Borax — wir würden heute sagen ein Ion B_4O_7'' — unterstellte, zu verlassen, und die Berechnung erfolgt nunmehr auf freie meta-Borsäure HBO_2. Nur in „wirklich alkalischen" Wässern kann sie auch als meta-Borat-Ion BO_2' zugegen sein.

Die Menge, in der sich die Borsäure in Mineralquellen findet, ist fast immer klein; sie beträgt in der Regel 0,002—0,01 g in 1 kg. Doch sind immerhin eine Anzahl Fälle bekannt, in denen diese Werte erheblich überschritten werden. Wir stellen die uns bekannt gewordenen, in denen mehr als 1 Milli-Mol (= 0,044 g) in 1 kg gefunden wurden, in der folgenden Tafel, nach steigenden Gehalten geordnet, zusammen.

	meta-Borsäure (HBO_2) g in 1 kg
Bad Einöd, St. Georgsquelle	0,0441
Eisenkappel, Carinthiaquelle I	0,04432
Bad Vellach, Quelle II	0,04556
Poděbrad, Bohemiaquelle	0,118
Hársfalva, alkal. Säuerling	0,1257
Rabka, Kasimirquelle	0,1537
Tarasp, Ursusquelle	0,1612
Szolyva, alkal. Säuerling	0,1787
Bikszád, alkal. muriat. Säuerling	0,2395
Árva Polhora, Solquelle	0,2467
Luhatschowitz, Vincenzquelle	0,3254
„ Amandquelle	0,337
Czigelka, alkal.-muriat. Säuerling	0,3545
Luhatschowitz, Johannquelle	0,4244
„ Luisenquelle	0,4431
Tarasp, Emeritaquelle	0,4765
„ Luciusquelle	0,5894
Sulphurbank (Californien), heiße Quelle	1,344
Salsomaggiore, Solquelle	1,563

Die meisten dieser borsäurereichen Quellen sind alkalische Quellen, einige davon Kochsalzquellen.

In den Mutterlaugen ist zuweilen eine starke Anreicherung der Borsäure wahrzunehmen gewesen. So fand R. Bunsen in der von Dürkheim 0,43 g m-Borsäure in 1 kg, und E. Hintz[2] in der von Münster a. St. 2,567 g freie m-Borsäure und daneben noch 0,3924 g m-Borat-Ion in 1 kg.

Kieselsäure, Hydrosilikat-Ion und Silikat-Ion. Die Kieselsäure ist — wie die Kleinheit ihrer ersten Dissoziationskonstante (S. 144) lehrt — bei weitem die schwächste Säure unter den in Mineralquellen vorkommenden. Sie ist insbesondere nicht nur etwa 16000 mal schwächer als die freie Kohlensäure, selbst das Hydrokarbonat-Ion besitzt noch dreimal so stark saure Eigenschaften als sie. Mit diesen Stärkeverhältnissen hängt es zusammen, daß in Mineralwässern, die freies Kohlendioxyd enthalten, die gesamte Kieselsäure als freie Säure zugegen ist. Welche Hydratationsstufe vorliegt — ob ortho-Kieselsäure H_4SiO_4, meta-Kieselsäure H_2SiO_3, oder eine der vielen Polykieselsäuren, denen die allgemeine Formel

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie 1904, 48, 569.

[2] Balneologische Zeitung 1907, 18, Nr. 11.

$H_2Si_nO_{2n-1}$ zukommt —, darüber läßt sich nichts bestimmtes aussagen. Das Deutsche Bäderbuch hat sich, geleitet von Analogien, für die Annahme der Gegenwart von m-Kieselsäure (H_2SiO_3) entschieden. Die bis zu seinem Erscheinen übliche Berechnung auf Siliziumdioxyd (SiO_2) ist zweifellos unrichtig und scheint seitdem auch von Forschern verlassen zu werden, die sich im übrigen mit der neueren Art der Analysendarstellung nicht befreunden wollten.

Das Deutsche Bäderbuch führt die Kieselsäure aber nicht nur in Kohlendioxyd enthaltenden Wässern als undissoziierte freie Säure auf, es wählt dieselbe Darstellung auch für solche Quellen, die kein freies Kohlendioxyd enthalten, insbesondere auch für jene unter diesen, die wirklich alkalisch sind, in denen Hydroxyl-Ion in praktisch wesentlichen Mengen vorkommt. Man war zu solcher Verallgemeinerung gezwungen, weil zu jener Zeit noch keine quantitativen Ermittlungen über das Stärkeverhältnis der Kohlensäure und Kieselsäure vorlagen. Diese Lücke unseres Wissens wurde seitdem durch eine Arbeit auszufüllen versucht, die L. Grünhut[1]) auf Veranlassung der Zentralstelle für Balneologie unternahm und die nunmehr etwas weiter zu differenzieren erlaubt als zuvor.

An der Hand der erhaltenen Ergebnisse ließ sich die Frage entscheiden, ob die Zurückdrängung der Wasserstoff-Ion-Konzentration durch Hydroxyl-Ion in den wirklich alkalischen Wässern das Dasein praktisch wesentlicher Mengen von Silikat-Ionen neben freier Kieselsäure oder gar statt derselben ermöglicht. Für Kieselsäure kommen von Haus aus gleichartige Reaktionen in Betracht, wie wir sie vorhin (S. 272) für die Kohlensäure kennen gelernt hatten. Sie können durch die Formeln ausgedrückt werden:

1. $H_2SiO_3 \rightleftarrows HSiO_3' + H^{\cdot}$
2. $HSiO_3' \rightleftarrows SiO_3'' + H^{\cdot}$
3a. $HSiO_3' + H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + OH'$
3b. $SiO_3'' + H_2O \rightleftarrows HSiO_3' + OH'$.

Das Gleichgewicht, das sich zwischen den einzelnen Reaktionsstufen herausbildet, hängt mit demjenigen zusammen, das zwischen den gleichfalls in der Lösung vorhandenen Reaktionsstufen der Kohlensäure besteht. Eine Untersuchung dieser Abhängigkeiten führte Grünhut zu folgenden Ergebnissen.

In allen Wässern, die freies Kohlendioxyd enthalten und mithin praktisch frei (S. 273) von Karbonat-Ion CO_3'' sind, findet sich Kieselsäure nur als freie Säure. Ein gleiches gilt erst recht für die Wässer, die stärkere freie Säuren enthalten, z. B. für die sauren Vitriolquellen. Enthält ein Wasser hingegen Karbonat-Ion — und deshalb infolge Hydrolyse zugleich auch Hydroxyl-Ion —, dann hängt der Zustand der Kieselsäure von dem Mol-Verhältnis ab, in dem die Karbonat-Ion-Konzentration zur Gesamt-Konzentration aller Kohlensäure-Ionen steht, d. h. von dem Verhältnis

$$\frac{[CO_3'']}{[CO_3''] + [HCO_3']}.$$

Bleibt dieser sogenannte Kohlensäurequotient kleiner als 0,24, so ist alle Kieselsäure noch im freien Zustande, als H_2SiO_3, vorhanden. Liegt er zwischen 0,24 und 0,965, so finden sich freie Kieselsäure (H_2SiO_3) und Hydrosilikat-Ion ($HSiO_3'$) nebeneinander; liegt er zwischen 0,965 und 0,9992, dann sind Hydrosilikat-Ion ($HSiO_3'$) und Silikat-Ion (SiO_3'') zugegen. Ist er endlich größer als 0,9992, dann ist die Kieselsäure ausschließlich als Silikat-Ion (SiO_3'') vorhanden.

[1]) Zeitschrift für Balneologie 1914/15, 7, 87 u. 127.

Diese Sätze sind nicht in voller Strenge richtig, sie geben aber die Verhältnisse nahezu immer mit praktisch ausreichender Übereinstimmung wieder, insofern die Abweichung von der vollen Wahrheit höchstens $^{1}/_{10}$ des Gesamtbetrages erreichen kann, und der absolute Fehler bei der meist sehr niedrigen Gesamtkonzentration demnach vernachlässigt werden darf. Nur dann, wenn — wie bei den Geiserquellen — der Gesamtkieselsäuregehalt ungewöhnlich hoch ist, wird man auch bei Kohlensäurequotienten unter 0,24 eine Verteilung auf freie Kieselsäure und Hydrosilikat-Ion vornehmen müssen, wie das bei der unten wiedergegebenen Analyse des isländischen Großen Geisers (S. 293) geschehen ist.

Wie sich die Verteilung der Kieselsäure auf ihre verschiedenen Verbindungszustände nach diesen Grundsätzen bei den wirklich alkalischen Quellen gestaltet, das zeigen zunächst die auf S. 276 wiedergegebenen Analysenbeispiele, die auch — wenn man zunächst von den Geisern absieht — ein ausreichendes Bild über die vorkommenden Größenordnungen gewähren. Nur ist hinzuzufügen, daß — wie bei den Kohlensäure-Ionen, so auch hier — der Bindungszustand sich mit der Temperatur ändert, weil mit Zunahme derselben die Hydrolysenkonstanten sehr erheblich anwachsen (S. 149). Die mitgeteilten Werte beziehen sich auf Quellentemperatur.

Von dem Sonderfall der Hydroxyl-Ion-haltigen Quellen wenden wir uns nunmehr dem Vorkommen der Kieselsäure in den nicht alkalisch reagierenden Wässern zu, in denen sie praktisch vollständig als freie Säure enthalten ist. Die Menge, in der sie sich findet, ist demnach durch die Löslichkeit der freien Kieselsäure begrenzt, die an sich nicht bedeutend ist, für die aber durch die stark ausgesprochene Fähigkeit unserer Verbindung, in den kolloidalen Zustand überzugehen, die Verhältnisse verwickelt werden.

Versetzt man eine Lösung von Natriumsilikat mit Salzsäure und unterwirft sie der Dialyse, so wandern Natrium- und Chlor-Ionen durch die Dialysatormembran aus der Flüssigkeit aus und Kieselsäure bleibt in ihr in erheblicher Konzentration, bis zu 4,9%, zurück, ja der Gehalt kann durch vorsichtiges Einkochen des Dialysats in einem Kolben bis auf 14% gesteigert werden, ohne daß die Flüssigkeit ihre Klarheit und Dünnflüssigkeit einbüßte.[1] Was so erhalten wird, ist aber keine gewöhnliche Lösung, sondern ein sogenanntes Hydrosol, in dem die Kieselsäure im kolloidalen Zustande, d. h. als eine äußerst feine ultramikroskopische Suspension zugegen ist. Eine Reihe äußerer Eingriffe führt sie aus dem Hydrosolzustand in den Hydrogelzustand über, d. h. in die Gestalt einer gallertigen Ausscheidung. Das geschieht durch langes Stehen in der Kälte, durch Erhitzen, durch Zusatz gewisser sehr verdünnter Lösungen, durch Einleiten von Kohlendioxyd usw. Die hohen, bis 14% erreichenden Werte für den Kieselsäuregehalt der Hydrosole sind demnach alles andere als eine Maßzahl für die Löslichkeit. Ebensowenig läßt sich eine solche aus jenen Untersuchungen ableiten, bei denen man Kieselsäure mit Wasser digeriert und die hierbei aufgenommene Menge festgestellt hat. Bei solchen Versuchen fand J. Fuchs[2], daß 1 Liter Wasser 2,8 Milli-Mol durch Einleiten von Siliziumfluorid in Wasser hergestellte Kieselsäure aufnahm. Von Kieselsäure, die mittels Kohlendioxyd aus Alkalisilikatlösungen gefällt war, nahm 1 Liter Wasser nach K. Struckmann[3] 3,5 Milli-Mol auf, nach Maschke[4] bei dreitägiger Berührung 15 Milli-Mol,

[1] Th. Graham, Liebigs Annalen der Chemie 1862, **121**, 37.
[2] Liebigs Annalen der Chemie 1852, **82**, 119.
[3] Liebigs Annalen der Chemie 1855, **94**, 341.
[4] Zeitschrift d. deutschen geologischen Gesellschaft 1855, **7**, 438.

Angesichts dieser widersprechenden Ergebnisse, die auf den grundsätzlichen Mängeln der Methodik beruhen, wird man sich nach anderen Unterlagen umsehen müssen und solche schließlich in Beobachtungen über den Gefrierpunkt der Hydrosole finden. L. Kahlenberg und L. T. Lincoln[1]) ermittelten als Gefrierpunkt eines durch Dialyse bereiteten reinen Kieselsäurehydrosols, das insgesamt 156 Milli-Mol H_2SiO_3 in 1 Liter enthielt, nur — 0,018°. Solch niedrigem Gefrierpunkt entspricht eine osmotische Konzentration von rund 10 Milli-Mol/Liter; höher kann die Menge der normal gelösten Stoffe also keinesfalls sein, und so wird man diese Ziffer als den richtigsten Ausdruck für die normale Löslichkeit der Kieselsäure in Wasser hinnehmen dürfen. Die Kenntnis dieser Zahl ist für die Balneologie von Bedeutung, weil sie ein Urteil darüber gestattet, ob die Kieselsäure in den Mineralquellen im normal gelösten Zustande vorhanden sein kann oder ob sie als Hydrosol zugegen sein muß.

Für die in unseren Badeorten gebrauchten Quellen ist die Frage sehr rasch ausnahmslos im ersten Sinne entschieden. Ihr Kieselsäuregehalt bleibt stets weit hinter der Sättigungsziffer von etwa 10 Milli-Mol/l zurück. Er bewegt sich in der Regel zwischen sehr kleinen, nahe an Null liegenden Beträgen und etwa 1,5 Milli-Mol/kg (0,12 g/kg m-Kieselsäure). Innerhalb dieser Grenzen bestehen keinerlei Abstufungen; die niedrigeren Werte kommen mit derselben Häufigkeit vor wie die höheren; weder die einen noch die anderen scheinen bei bestimmten Klassen von Quellen eine Vorzugsverbreitung zu besitzen oder eine Beziehung zur Gesamtkonzentration der gelösten festen Stoffe aufzuweisen. Insbesondere können auch sehr geringe Kieselsäuregehalte bei hoher Gesamtkonzentration, und der oberen Grenze zustrebende Werte bei niedriger Gesamtkonzentration auftreten. Wir erwähnen als Beispiel für den ersten Fall den Behringer Brunnen in Soderode, der etwa 22,5 g gelöste feste Stoffe in 1 kg, aber darunter nur 0,0003 g = 0,004 Milli-Mol m-Kieselsäure enthält. Und als Beispiel nach der anderen Richtung diene die etwa 2 km von Gleichenberg entspringende Klausenquelle, ein einfacher Säuerling mit nur 0,20 g gelösten Stoffen in 1 kg, von denen die m-Kieselsäure mit 0,093 g (= 1,18 Milli-Mol/kg) rund 46% ausmacht.

Der Betrag von 0,12 g/kg m-Kieselsäure ist noch nicht die oberste Grenze, er bedeutet lediglich das Maß, das nurmehr selten überschritten wird. Einige Beispiele solcher Überschreitungen stellen wir auf S. 290 zusammen; man erkennt, daß sie am Orte ihres Vorkommens leicht gleich zu mehreren auftreten, was auf örtliche geologische Besonderheiten als Ursache hindeutet.

Einige andere, im Schrifttum angegebene, besonders hohe Werte haben wir nicht mit aufgenommen, weil sie — wie z. B. die in Kosmanns Buch[2]) übergegangenen für die Teinacher Dächsleinquelle und für die Wernarzer Quelle zu Bad Brückenau — nicht mit den Angaben der Original-Analysenberichte in Einklang stehen, oder weil sie — wie bei der Quelle des Römerbades bei Cilli in Steiermark[3]) —

[1]) The journal of physical chemistry 1898, 2, 84.

[2]) B. Kosmann, Die Mineralheilquellen Deutschlands 1897, S. 182.

[3]) Nach der auch im Österreichischen Bäderbuch (S. 298) noch enthaltenen Analyse von Hruschauer wäre diese Quelle ein warmer muriatisch-erdiger Säuerling mit etwa 3,7 g freiem Kohlendioxyd und 2,8 g gelösten festen Stoffen, darunter 1,13 g m-Kieselsäure in 1 kg. Eine seitdem, im Jahre 1914, durch M. u. A. Jolles ausgeführte Neuanalyse, deren Kenntnis wir einer freundlichen Privatmitteilung des Herrn kaiserl. Rat Dr. Tripold verdanken, verweist die Quelle unter die einfachen warmen Quellen. Sie enthält etwa 0,05 g freies Kohlendioxyd, 0,28 g gelöste feste Stoffe, und unter diesen nur 0,020 g m-Kieselsäure in 1 kg.

Beispiele für Mineralquellen mit mehr als 0,12 g/kg m-Kieselsäure.

	m-Kieselsäure (H_2SiO_3) g in 1 kg
Baden-Baden, Ursprung	0,1545
„ Büttquelle	0,1619
Friedrichsquelle	0,1630
Freiersbach, Alfredquelle	0,1208
Lithionquelle	0,1329
„ Friedrichquelle	0,1407
„ Salzquelle	0,2427
Höllensprudel	0,1219
Kreuznach, Oranienquelle	0,1660
Kronthal, Kronthalbrunnen	0,1294
„ Stahlbrunnen	0,1306
Wilhelmsquelle	0,1212
Marienbad, Waldquelle	0,1244
„ Rudolfsquelle A	0,1275
„ Rudolfsquelle II	0,1313
Karolinenquelle	0,1392
Roncegno	0,1707
Ronneby, Ekholtzquelle	0,1250
alte Quelle	0,1285
Salzschlirf, Großenlüderer Quelle	0,4123

durch neuere Analysen nicht bestätigt werden. Wir glauben, daß der letzteren Gruppe auch die Augustaquelle von Eilchingen sich einreihen wird, für die der vorliegende Analysenbericht als Ergebnis einer von F. L. Sonnenschein herrührenden Untersuchung 0,7859 g/kg m-Kieselsäure anführt: ein Wert, der vermutlich bei erneuter Bestimmung kaum wieder gefunden werden dürfte.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei den gewöhnlichen Mineralquellen — als Ausnahme werden wir sogleich die Geiser anführen müssen — Kieselsäuregehalte von irgend erheblicher Menge verhältnismäßig selten auftreten, daß also wesentliche Abweichungen von einer eng umschriebenen Größenordnung sich nur vereinzelt zeigen. Bis zum mittleren Betrage derselben Größenordnung reicht auch der Kieselsäuregehalt der gemeinen Wässer heran. Sie alle enthalten Kieselsäure als regelmäßigen Bestandteil[1], und wer sich mit der Untersuchung von Trinkwässern beschäftigt hat, weiß, daß Mengen bis zu 0,5 Millimol/l verhältnismäßig häufig, zuweilen auch solche bis zu 0,8 Millimol/l und mehr beobachtet werden. Als Höchstwert wird 1,7 Millimol/l, entsprechend 0,130 g/l angegeben.

Mit Rücksicht auf solche grundsätzliche Übereinstimmung bei gemeinen Wässern und Mineralquellen, insbesondere auch mit Rücksicht auf das geringe Ausmaß der quantitativen Schwankungen, ist es für den Chemiker überraschend, daß man es neuerdings unternimmt, eine einzelne bestimmte Quelle als „Siliziumheilquelle" oder „Kieselbrunnen" als ein Heilmittel einzuführen, das seine spezifische Wirkung dem Kieselsäuregehalt verdanken soll. Sie ist auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung als kalte einfache alkalische Quelle zu kennzeichnen. Die beiden vorliegenden Analysen aus den Jahren 1907 und 1913 stimmen nicht völlig überein — insbesondere die Gehalte an Chlor-Ion und Hydrokarbonat-Ion wurden recht verschieden gefunden —, lassen aber beide erkennen, daß ein Wasser mit etwa 0,9 g/kg gelösten festen Stoffen und mit einer 4 Millival/kg übersteigenden

[1] Vgl. z. B. A. Goldberg, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1914, 27, 265.

engeren Alkalität vorliegt. Den Gehalt an m-Kieselsäure gibt die erste Analyse zu 0,043 g (0,54 Milli-Mol), die neuere zu 0,070 g (0,89 Milli-Mol) in 1 kg an; er ist also in keiner Weise außergewöhnlich. In mehrfach angestellten Versuchsreihen[1]) zeigte sich, daß eine Trinkkur mit diesem Wasser eine merkliche Veränderung des Blutbildes mit sich brachte: die Zahl der Leukozyten, insbesondere der mehrkernigen, nahm nicht unbeträchtlich zu. Aber zunächst scheint doch nur festzustehen, daß der Genuß des Wassers mit solcher Wirkung beantwortet wird, nicht aber bewiesen zu sein, daß diese Wirkung — wie die Versuchsanstellenden annahmen und die Anpreisungsschriften der Quellenverwaltung weiter verbreiten — gerade auf den Kieselsäuregehalt zurückzuführen ist. Wäre sie das wirklich, dann müßte man nach dem, was wir hier vorausgeschickt haben, entweder den gleichen Erfolg von sehr vielen anderen Mineralwässern und vielen gemeinen Wässern erwarten dürfen, oder müßte, falls sich solche Erwartung nicht bestätigt, die Annahme eines Zusammenhanges der Wirkung jener einzelnen Quelle mit dem Kieselsäuregehalt fallen lassen. Und wir müssen sagen: den Chemiker würde ein solcher Ausgang nicht weiter überraschen, weil er sich bewußt ist — und darauf hat B. Pfyl[2]) im Zusammenhange mit einer verwandten Frage hingewiesen —, welch geringe Bedeutung eine Trinkkur mit solchem oder einem anderen Quellwasser für den menschlichen Kieselsäurestoffwechsel überhaupt nur haben kann. Man bedenke, daß man mit jedem Liter Bier 0,2—0,3 g m-Kieselsäure, mit je 100 g Weißkraut 0,04 g, mit 100 g Spinat 0,07 g, mit 100 g Gurke 0,1 g, mit 100 g Kopfsalat 0,15 g, mit 100 g Möhren 0,018 g, mit 100 g Kartoffeln 0,02 g, mit 100 g Kirschen 0,04 g, mit 100 g Erdbeeren 0,05 g Siliziumdioxyd (SiO_2) aufnimmt, und daß je 1 Teil Siliziumdioxyd 1,3 Teilen m-Kieselsäure entspricht. Nach Pfyl wird es kaum ein Lebensmittel geben, das nicht mindestens einige Milligramm Kieselsäure in 100 g enthält, und mit Rücksicht hierauf und auf den Kieselsäuregehalt des Trinkwassers ist der Schluß gerechtfertigt, daß der erwachsene Mensch innerhalb seiner normalen Lebensweise tagtäglich verhältnismäßig sehr große Mengen Kieselsäure zu sich nimmt. Demgegenüber erinnere man sich, daß bei einer Trinkkur mit jener Siliziumheilquelle in Perioden von 5—6 Tagen täglich je eine Flasche (von etwa 600 ccm Inhalt) getrunken werden soll, worauf jedesmal eine Pause von 4—6 Tagen einzuschalten ist, und daß für eine Kur schon drei oder vier derartige Trinkperioden genügen sollen. Das ganze Mehr, das dem Körper während einer solchen Kur in etwa 35 Tagen mittels des Mineralwassers zugeführt wird, beträgt demnach (unter Zugrundelegung des höheren unter den für den Kieselsäuregehalt gefundenen Werten) etwa 0,84 g m-Kieselsäure, d. h. im Durchschnitt täglich 0,042 g; das kann wohl kaum eine wesentliche Änderung des — wie wir sahen, weit beträchtlicheren — Kieselsäurehaushaltes des Organismus mit sich bringen.

Eine einzige Gruppe von Quellen ist es, deren Kieselsäuregehalt über den bisher gezogenen Rahmen hinausgeht: die schon mehrfach erwähnten Geiser. Für sie ist ein höherer Gehalt geradezu kennzeichnend und die Kieselsäure erreicht der Menge nach nicht selten nahezu die Summe aller übrigen Bestandteile, so daß, wenn man irgend eine Gruppe natürlicher Wässer „Kieselsäurequellen" nennen wollte, es keine andere sein könnte, als diese. Ärztliche Bedeutung kommt ihnen nicht zu, dennoch verdienen sie um ihrer Eigenart willen hier eine kurze Besprechung

[1]) Vgl. z. B. S. Schwarz, Sitzungsberichte u. Abhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Rostock 1911, N. F. 3 — Helwig, Zeitschrift f. Balneologie 1914/15, 7, 313; 1915/16, 8, 24.

[2]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1915, 48, 227.

Sie sind samt und sonders durch eine hohe Temperatur ausgezeichnet, die dem Siedepunkt des Wassers sehr nahe liegt, und treten in der Regel in Gestalt intermittierender Springquellen (S. 304) auf. Ihr Vorkommen ist auf wenige Örtlichkeiten beschränkt, dort sind sie dann aber gruppenweise jedesmal in größerer Anzahl vereinigt. So finden sie sich auf Island, Neuseeland, auf den Azoreninseln San Miguel und Flores und im Yellowstone-Nationalpark in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.[1])

Die Kieselsäurequellen Islands kann man, worauf schon R. Bunsen[2]) hinwies, nach ihren allgemeinen chemischen Eigenschaften in zwei Hauptgruppen teilen, deren eine die alkalischen, deren andere die sauren Quellen umfaßt. Und zwar handelt es sich hier um alkalische Wässer von der Art, die wir hier als wirklich alkalische (S. 275) bezeichnet haben, und bei den sauren um solche, deren Acidität nicht durch freie Kohlensäure, sondern durch eine stärkere Säure bedingt ist. Dieselben Unterabteilungen mit Beziehung auf die Reaktion kommen auch in den anderen Geisergebieten, insbesondere im Yellowstonepark vor. Wir geben die Analysen je eines Vertreters beider Gruppen hier als Beispiele wieder, und lassen zunächst die des alkalisch reagierenden isländischen Großen Geisers (nach Damour) folgen, die wir natürlich den heutigen Grundsätzen entsprechend, also vor allem auch unter Berücksichtigung der Hydrolyse und der Verteilung der Kohlensäure und Kieselsäure auf ihre verschiedenen Verbindungsstufen, umgerechnet haben. Leider war es nicht möglich, die Berechnung für den Zustand durchzuführen, der bei Quellentemperatur besteht, weil man die Hydrolysenkonstanten für solch hohe Wärmegrade nicht kennt, und so mußten wir uns begnügen, den Zustand bei 50° rechnerisch zu ermitteln.

Analyse des Großen Geisers auf Island. Temperatur: 76—89°.

	1 Kilogramm enthält		
	Gramm	Milligramm-Ion bzw. Milli-Mol	Milli-Val
Kationen:			
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,0086	0,21	0,21
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	0,2542	11,05	11,05
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,0019	0,077	0,15
			11,41
Anionen:			
Chlor-Ion (Cl')	0,1439	4,058	4,058
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,1074	1,117	2,235
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	0,169	2,77	2,77
Karbonat-Ion (CO_3'')	0,0408	0,681	1,36
Hydrosilikat-Ion ($HSiO_3'$)	0,0485	0,628	0,628
Hydrosulfid-Ion (HS')	0,0037	0,11	0,11
Hydroxyl-Ion (OH')	0,00418	0,246	0,246
	0,782	20,95	11,41
m-Kieselsäure (H_2SiO_3)	0,6241	7,971	
	1,406	28,92	

[1]) Analysen der isländischen Geiser veröffentlichten: G. Forchhammer, Poggendorffs Annalen der Physik 1835, **35**, 348; F. Sandberger, Liebigs Annalen der Chemie 1847, **62**, 49; C. Bickell, ebenda, 1849, **70**, 290 und A. Damour, Annales de chimie et de physique 1847 [3], **19**, 470. — Solche der azorischen Geiser: F. Fouqué, Les eaux thermales de l'île de San Miguel. Lissabon 1873. — Über die Geiser des Yellowstoneparkes vergleiche F. A. Gooch und J. A. Whitfield, Bulletin of the United States geological survey, Nr. 47, 1888. — Analyse eines neuseeländischen Geisers: Smith, Journal für praktische Chemie 1892, **89**, 188.

[2]) Liebigs Annalen der Chemie 1847, **62**, 7.

Als Beispiel für einen sauren Geiser geben wir, gleichfalls nach zeitgemäßer Umrechnung, F. A. Goochs und J. E. Whitfields Analyse des Korallensprudels im Yellowstonepark wieder. Hier ist von Hydrolyse und Hydroxyl-Ion-Gehalt keine Rede, das Wasser enthält freies Wasserstoff-Ion neben Hydrosulfat-Ion und alle Kieselsäure ist, neben der starken Mineralsäure, als im freien Zustande vorhanden anzunehmen.

Analyse des Korallensprudels im Norris-Geiserbecken.
Temperatur: 75°

	1 Kilogramm enthält		
	Gramm	Milligramm-Ion bzw. Milli-Mol	Milli-Val
Kationen:			
Wasserstoff-Ion ($H^{\cdot}$)	0,00030	0,302	0,302
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,0729	1,86	1,86
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	0,3936	17,11	17,11
Lithium-Ion ($Li^{\cdot}$)	0,00020	0,029	0,029
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$)	0,00042	0,023	0,023
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,0102	0,254	0,509
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,0022	0,090	0,18
Aluminium-Ion ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$)	0,0029	0,11	0,32
			20,33
Anionen:			
Chlor-Ion (Cl')	0,7087	19,99	19,99
Hydrosulfat-Ion (HSO_4')	0,0294	0,302	0,302
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,0026	0,0273	0,0546
	1,2232	40,10	20,35
m-arsenige Säure ($HAsO_2$)	0,0008	0,007	
m-Borsäure (HBO_2)	0,0412	0,937	
m-Kieselsäure (H_2SiO_3)	0,7882	10,06	
	2,0554	51,10	
freies Kohlendioxyd (CO_2)	0,0425	0,966	
	2,0979	52,07	

Die übrigen Geiser entsprechen im allgemeinen in ihrer Zusammensetzung diesen typischen Beispielen, nur daß nicht alle gerade die hohen Kieselsäurekonzentrationen dieser beiden erreichen. Nicht selten ist der m-Kieselsäuregehalt 0,35 bis 0,50 g/kg und er sinkt bei einigen Quellen bis auf etwa 0,2 g/kg herab.

Früher glaubte man zuweilen, daß in den alkalischen Geisern die Kieselsäure als Alkalisilikat gelöst enthalten sei. Die physikalisch-chemische Auslegung der analytischen Ergebnisse hat, wie unsere Wiedergabe der Analyse des Großen Geisers lehrt, solche Meinung nicht bestätigt; das Wasser enthält die Kieselsäure vorwiegend — nämlich zu rund 93% der Gesamtmenge — als freie Säure, so daß in Beziehung auf die Verbindungsform kein bedeutsamer Unterschied gegenüber den sauren Geiserwässern besteht. Auch eine andere, früher zuweilen ausgesprochene Vermutung, derzufolge die Geiser kolloidale Kieselsäure enthalten sollten, scheint sich nicht zu bestätigen. Die Kieselsäurekonzentration erreicht wohl die Grenze von rund 10 Milli-Mol/Liter, die wir vorhin (S. 289) als Maß der normalen Löslichkeit kennen lernten, überschreitet sie aber noch nicht, so daß ein Zwang für die Annahme kolloidaler Lösung noch nicht vorliegt. Und im übrigen entspricht das Verhalten des Geiserwassers durchaus nicht dem eines Hydrosols. So erwies sich das von Descloizeaux in verkorkten Flaschen von Island nach Paris mitgenommene Wasser des Großen Geisers dort, als es Damour der Analyse unterwarf, noch voll-

ständig unverändert und war insbesondere noch vollkommen klar. Und R. Bunsen[1]) berichtet, daß sich beim Erkalten des Wassers keine Spur von Kieselsäure ausscheidet; erst beim Abdampfen in einer Schale sondert sie sich in Gestalt einer feinen Kruste und zwar nur an den benetzten Rändern des Gefäßes ab, wo eine völlige Verdunstung eintritt, während die Flüssigkeit selbst erst bei weit fortgeschrittener Konzentration durch Kieselsäure getrübt wird. Der Übergang eines Hydrosols in ein Hydrogen würde sich unter wesentlich anderen Formen vollzogen haben, vor allem in Gestalt der Ausscheidung einer Gallerte.

Die Entstehung der isländischen Geiser erklären R. Bunsen sowohl als auch A. Damour durch eine Auslaugung der Gesteine des anstehenden Grundgebirges — insbesondere des sogenannten Palagonittuffes — durch kohlendioxydhaltiges Wasser. Kieselsäure geht hierbei, wie auch Laboratoriumsversuche bestätigten, neben Alkalikarbonaten in Lösung. Durch Zusammentreffen derartig mineralisierten Wassers mit den vulkanischen, Salzsäuregas und Schwefeldioxyd enthaltenden Fumarolen gelangt nachträglich, unter teilweiser Austreibung des Karbonat-Ions, noch Chlor-Ion und Sulfat-Ion hinzu, und so bildet sich die Zusammensetzung heraus, die das ausbrechende Geiserwasser endgültig zeigt.

Wir hatten gesehen, daß die Geiser mit Kieselsäure nahezu gesättigt sind und hatten weiter gehört, daß sie im Laboratoriumsversuch beim Eindampfen Siliziumdioxyd ausscheiden. Das läßt verstehen, daß sie auch in der Natur entsprechende Abscheidungen geben, d. h. einen Sinter absetzen, der vorwiegend aus Kieselsäure besteht. In einzelnen Fällen wird angenommen, daß an der Bildung der Kieselsinter auch Algen teilgenommen haben. Der Absatz der Kieselsinter erfolgt bei den Geisern, wie R. Bunsen[2]) zeigte, nicht im eigentlichen Quellenbecken, er geschieht vielmehr derart, daß die Quelle von ihrer eigentlichen Vorbruchsstelle an aufwärts sich mit einer stetig nach oben wachsenden Sinter-Röhre umgibt und daß das überfließende Wasser um sie herum einen Sinterkegel aufbaut.

Die chemische Analyse der Kieselsinter[3]) der Geiser lehrt, daß sie aus hydratischer Kieselsäure, d. h. also aus Opal bestehen. Oft handelt es sich um fast reine Opalsubstanz mit 85—95% Siliziumdioxyd und 5—10% Wasser, in einzelnen Fällen stellen sich aber auch andere Stoffe in bemerkenswerter Menge als Nebenbestandteile ein, z. B. Ferrieisen oder auch — wie in dem auf S. 272 erwähnten Falle — Skorodit.

Die Bildung von Kieselsintern, oder — genauer gesprochen — von Siliziumdioxyd-reichen Sintern findet sich gelegentlich auch bei anderen Quellen als den Geisern, also bei solchen, die nur einen verhältnismäßig geringen Gehalt an Kieselsäure aufweisen. Natürlich muß ihre Zusammensetzung derartig sein, daß sie nicht geradezu die Entstehung reichlichen Kalksinters oder Eisenockers begünstigt. Nur wenn diese Vorbedingung zutrifft, dann kann es kommen, daß in den Quellabsätzen die Kieselsäure zum überwiegenden Bestandteil wird. Ein Beispiel hierfür bietet die Maxquelle zu Bad Dürkheim, eine erdmuriatische Quelle mit nur 0,014 g/kg m-Kieselsäure bei insgesamt 17,8 g/kg gelösten festen Stoffen, unter denen Natrium-,

[1]) Liebigs Annalen der Chemie 1847, **62**, 25.
[2]) Liebigs Annalen der Chemie 1847, **62**, 26.
[3]) Vgl. die Analysen von G. Forchhammer, Poggendorfs Annalen der Physik 1835, **35**, 349. — C. Bickell, Liebigs Annalen der Chemie 1849, **70**, 293. — Ferner die Zusammenstellungen bei C. F. Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie 1860, S. 136 und bei F. W. Clarke, The data of geochemistry, 2. Aufl., 1911, S. 194.

Calcium- und Chlor-Ion stark überwiegen.[1] In dem Quellabsatz dieser Quelle fand E. Ebler[2], nachdem das Analysenmaterial mit Wasser ausgewaschen und danach bei 106° getrocknet war, folgende Hauptbestandteile:

Siliziumdioxyd (SiO_2)	45,45 Prozent
sonstige, in Königswasser unlösliche Stoffe	9,92 „
Calcium (Ca)	5,08 „
Eisen, dreiwertig (Fe^{III})	10,97 „
Mangan (Mn)	0,19 „
Arsensäurerest (AsO_4)	14,70 „

Auch im Sinter des Niederselterser Mineralbrunnens, des bekannten alkalisch muriatischen Säuerlings, sind 35,54% Siliziumdioxyd enthalten, im übrigen besteht er der Hauptsache nach aus Ferrihydroxyd.[3] Weiter erwähnen wir, daß der Sinter der Weißenburger erdigen Therme nach Stierlin[4] 34% Siliziumdioxyd enthält und daß Ed. Hoffmann, Schohl und Frommel[5] in den Sintern der Baden-Badener Kochsalzthermen 26,3—44,8% Siliziumdioxyd — allerdings wesentlich wohl in Gestalt von Silikaten — auffanden.

Titansäure ist in manchen Mineralquellen qualitativ nachgewiesen und in einigen auch quantitativ bestimmt worden. Vermutlich erfreut sie sich einer weit größeren Verbreitung als der uns heute bekannten; was wir bisher darüber wissen, ist dadurch wesentlich beschränkt, daß nur die wenigsten Chemiker bei ihren Mineralwasseranalysen nach ihr zu fahnden pflegen. Jedenfalls tritt sie aber immer nur in sehr geringen Konzentrationen auf, wie folgende Beispiele belegen mögen:

	m-Titansäure (H_2TiO_3) g in 1 kg
Flinsberg, Oberbrunnen	0,000218
Höllensprudel	0,000022
Moha, Säuerling	0,0012
Offenbach, Kaiser-Friedrichquelle	0,000058
Wiesbaden, Kochbrunnen	0,000007

Die Titansäure zeigt, gleich der Kieselsäure, Neigung zur Bildung von Hydrosolen, ihre normale Löslichkeit ist nur äußerst gering und dadurch sind ihre Konzentration in den Mineralquellen die engen Grenzen gezogen, die unsere Beispiele erkennen lassen. Sie ist eine sehr schwache Säure; ihre Dissoziationskonstanten sind noch nicht bestimmt, so daß nicht so eingehende Angaben über deren Zustand in komplexen wäßrigen Lösungen gemacht werden können wie bei der Kieselsäure. Man muß deshalb in Mineralquellen die ganze vorhandene Menge übereinkunftmäßig auf freie Säure berechnen, und wählt hierzu die Meta-Form H_2TiO_3. Die Abweichungen von der Wahrheit, die hierin liegen können, sind bei der geringen Menge praktisch bedeutungslos.

In den Sintern der Baden-Badener Quellen ist Titandioxyd in Mengen bis zu 0,7% aufgefunden worden.[5]

[1]) Vgl. O. Rupp, Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1912, 23, 56.
[2]) Verhandlungen d. naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg 1907, N. F. 8, 438. — Vgl. auch E. Ebler u. M. Fellner, Zeitschrift für anorganische Chemie 1911, 72, 283.
[3]) R. Fresenius, Deutsches Bäderbuch 1907, S. 105.
[4]) Journal für praktische Chemie 1876 [N. F.] 14, 287.
[5]) Zeitschrift für Balneologie 1908/9 1, 539.

Organische Stoffe. Über die Gegenwart organischer Stoffe in Mineralquellen ist vielfach berichtet worden; die meisten einschlägigen Bestimmungen stammen aus einer älteren Zeit und die damals benutzten Methoden sind, gleich den Ergebnissen, teilweise auch auf die Gegenwart übernommen worden, wohl hauptsächlich deshalb, weil man nichts besseres an deren Stelle zu setzen wußte. Wir möchten gleich von vornherein bemerken, daß uns nur verhältnismäßig sehr selten Mineralquellen begegnet sind, bei denen mit einiger Sicherheit der qualitative Nachweis organischer Stoffe geführt werden konnte und noch viel seltener solche, die bei dem Versuche quantitativer Ermittlungen greifbare Erfolge erwarten lassen konnten. In der Hauptsache dürften es sogenannte Moorstichquellen sein, die allenfalls in solchem Sinne in Betracht kommen könnten.

Was im vorliegenden Schrifttum über diese Dinge berichtet wird, bezieht sich, mit einer Ausnahme, auf Stoffe, die ziemlich sicher keine einheitlichen chemischen Individuen sind und deren Kennzeichnung sich auf ein paar Reaktionen oder auf eine bestimmte analytische Reaktion allgemeinerer Art beschränkt. Jene eine Ausnahme betrifft die Anfangsglieder der Fettsäurereihe: die Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure[1]. Sie sind zuerst von J. J. Scherer[2]) bei seiner Analyse der Quellen von Bad Brückenau aufgefunden worden. Aus 54,136 kg Wasser der Wernarzer Quelle erhielt er 0,316 g organische Baryumsalze, in denen er eine Mischung der Salze der vier genannten Säuren erkannte. Aus 19,350 kg Wasser der Stahlquelle gelang ihm die Abscheidung von nur 0,017 g solcher Baryumsalze, aus 42,414 kg Wasser der Sinnberger Quelle die von nur 0,077 g. Veranlaßt durch diese Ergebnisse, unterzog R. Fresenius[3]) die Weilbacher Schwefelquelle einer gleichartigen Untersuchung und konnte Ameisensäure und Propionsäure darin qualitativ nachweisen; ihre Menge war aber viel geringer als bei Scherers Versuchen; aus 5 kg Mineralwasser konnten nur 0,001 g Baryumsalze gewonnen werden.

Seitdem sind noch von mehreren Seiten Mitteilungen über solche qualitative Befunde und vereinzelt auch über quantitative Bestimmungen[4]) veröffentlicht worden. Für die Beurteilung des Wertes solcher Ermittlungen scheint uns beachtenswert, daß nach C. Kraut[5]) die Menge der Fettsäuren beim Aufbewahren von Wasserproben infolge Zersetzung anderer im Wasser enthaltener Stoffe wesentlich zunehmen kann. Es lohnte wohl, die vorliegenden älteren Angaben, über die wir berichtet haben, an frischen Wasserproben unmittelbar im Anschluß an die Entnahme nachzuprüfen.

Von sonstigen organischen Stoffen spielen in der älteren und neueren Mineralwasserchemie die Quellsäure (Krensäure), die Quellsatzsäure (Apokrensäure), die Harzstoffe und Humusstoffe eine gewisse Rolle. Die beiden erstgenannten hat J. J. Berzelius[6]) gelegentlich seiner Untersuchung der Porlaquelle aufgefunden und nach ihrem Verhalten beim Fällen mit Kupferazetat unterschieden. Als „Harz" bezeichnete R. Fresenius[7]) in Alkohol lösliche, verbrennliche Stoffe, die sich aus

[1]) Diese Stoffe sind Elektrolyte und hätten eigentlich bei den Anionen behandelt werden müssen; wir besprechen sie aber um des Zusammenhanges mit den anderen organischen Stoffen willen an dieser Stelle.

[2]) Liebigs Annalen der Chemie 1856, **99**, 257.

[3]) Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde 1856, **11**, 146.

[4]) Vgl. E. von Gorup-Besanez, Liebigs Annalen der Chemie 1861, **119**, 243. — Stierlin, Journal für praktische Chemie 1876 [N. F.], **14**, 287.

[5]) Liebigs Annalen der Chemie 1857, **103**, 29.

[6]) Poggendorffs Annalen der Physik 1833, **29**, 1, 238.

[7]) Zeitschrift für analytische Chemie 1875, **14**, 323.

dem Abdampfungsrückstand des Mineralwassers ausziehen lassen. Als Humusstoffe endlich, die wohl vorübergehend auch noch weiter in Huminsäure und Ulminsäure unterschieden wurden, sah man gewisse wasserlösliche verbrennliche Bestandteile des Abdampfungsrückstandes an, die man in Beziehung zu jenen setzte, die bei bodenkundlich-chemischen Forschungen[1]) mit jenem Namen belegt zu werden pflegen, und über die wir im Abschnitt Moor weiter unten noch in anderem Zusammenhange sprechen.

Alle diese Untersuchungen sagen uns aber die eigentliche Natur der vorhandenen Stoffe und auch über ihre Menge nur sehr wenig aus; sie besitzen höchstens einen orientierenden Wert und auch diesen nur solange, als immer streng dieselbe Arbeitsweise eingehalten wird. Leider besitzen wir noch keine besseren Hilfsmittel zur Erforschung dieses Gebietes. Wir glauben aber davor warnen zu sollen, dieses Zugeständnis einer Lücke im chemischen Wissen über die Mineralwässer zum Ausgangspunkte für Vermutungen über geheimnisvolle, quellengeistartige Substrate in den Quellen zu machen.

Im älteren balneologischen Schrifttum spielen schleimige, froschlaichartige organische Ausscheidungen eine Rolle, die 1747 Lemonnier zu Barèges auffand und die später auch aus den übrigen pyrenäischen und aus anderen Schwefelquellen unter Namen wie Barégin, Glairin, Thiothermin und sonst mehr beschrieben wurden. Aus neuerer Zeit berichten hierüber E. Jacquot und E. Willm[2]), offenbar zum Teil auf Grund eigener Untersuchungen, denen wir zunächst folgen.

Die Schwefelquellen lassen jene Stoffe bei Berührung mit Luft in mehr oder minder beträchtlichen, gelatinösen, durchsichtigen oder opaken Massen niederfallen. Man trifft sie erst in einer gewissen Entfernung vom Ausfluß der Quelle an. Sie sind bald weiß oder mehr oder minder grau, manchmal auch dunkelgrün oder rot oder braun und zeigen zuweilen all diese Farben nebeneinander, deren Entstehung auf den Einfluß des Lichtes zurückgeführt wird. Manchmal sind sie durch Ferrosulfid schwarz gefärbt. Glairin ließ unter dem Mikroskop schleimige Fäden erkennen, die eiförmige, mehr oder minder ausgekeimte Sporen umschlossen. Eine Probe ergab bei der Analyse einen Gehalt von 40,2% stickstoffhaltigen organischen Stoffen, daneben 36,6% freien Schwefel und 18,3% gelatinöses Siliziumdioxyd. Der Rest bestand aus sonstigen Aschenbestandteilen; außerdem wurden 0,28% Ammoniak und Jod nachgewiesen. Die organischen Stoffe bestanden aus etwa 48% Kohlenstoff, etwa 6—7% Wasserstoff, 6—7% Stickstoff und etwa 38% Sauerstoff. Ähnliche Ergebnisse lieferte auch die Elementaranalyse anderer, als Barégin bezeichneter Proben. In Flaschen aufbewahrt, verfällt das Barégin der stinkenden Fäulnis.

Zu welch phantasievollen Deutungen das Auftreten solcher Ausscheidungen Anlaß gab, möge eine Äußerung von R. Brandes[3]) belegen, der derartige Abscheidungen in zwei Quellen von Tatenhausen für die Reste des organischen Leibes jener vorweltlichen Lebewesen hielt, von denen die Konchylien- und Fischversteinerungen des Gebirges um Tatenhausen herstammen. Im übrigen hatte um etwa dieselbe Zeit J. P. J. Monheim[4]) schon die richtige Erklärung gegeben, die durch die eben erwähnten mikroskopischen Untersuchungen nur bestätigt wurde. Er sah in diesen vielgenannten und vielbeschriebenen Dingen nichts anderes als organische Lebewesen der

---

[1]) Vgl. z. B. G. J. Mulder, Journal für praktische Chemie 1844, 32, 321; Fr. Schulze, ebenda. 1849, 47, 278.

[2]) Les eaux minérales de la France 1894, S. 83, 357 u. 376.

[3]) Poggendorffs Annalen der Physik 1830, 19, 92.

[4]) Die Heilquellen von Aachen, Burtscheid, Spa, Malmedy und Heilstein 1829, S. 238.

niedrigsten Entwicklungsstufe, die im Wasser leben und sich vermehren, also etwa das, was man lange als Zoogloea bezeichnete. Dieser Deutung muß man sich auch heute noch anschließen.

Wir haben von diesem Barégin usw. ausführlicher gesprochen, weil man auch heute immer noch dem Versuch begegnet, es für den Mystizismus zu gebrauchen, mit dem manche so gerne die Mineralquellen umweben.

e) Gasförmige Bestandteile.

Gasförmige Bestandteile der Mineralquellen sind vor allem: Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxysulfid, Stickstoff, Edelgase, radioaktive Emanationen, Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe. Quantitative Angaben über den Gasgehalt findet man in den Analysentafeln meist in zweifach verschiedener Gestalt: in Grammen und in Kubikzentimetern in 1 kg Mineralwasser. Bei letzteren ist zu beachten, daß der absolute Wert von barometrischem Druck und Wärmezustand abhängt. Die Raumerfüllung eines Gases nimmt unter steigendem Druck proportional der Druckgröße ab (Gesetz von Boyle-Mariotte), und sie nimmt mit steigender Temperatur proportional zu. Die Zunahme ist für die meisten Gase die gleiche (Gesetz von Gay Lussac-Dalton); sie beträgt für jeden Grad Celsius $^1/_{273}$ der Raumerfüllung bei 0°. Nur bei Kohlendioxyd fand Ph. Jolly[1]) einen etwas abweichenden Wert: $^1/_{270}$. Gewöhnlich werden der mittlere atmosphärische Druck (= 760 mm Quecksilbersäule) und die Eigenwärme der Mineralquelle als Grundlagen für die auf ccm bezogenen analytischen Angaben gewählt.

Im Gegensatz zu diesen absoluten Werten ist, wegen der nahen Übereinstimmung der Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Gase ($^1/_{273}$ bis $^1/_{270}$), das in Raumteilen ausgedrückte Mischungsverhältnis eines gegebenen Gasgemisches auch bei Wechsel der Temperatur und des Druckes innerhalb weiter Grenzen praktisch unveränderlich; Angaben über die Zusammensetzung von Gasgemischen gelten demnach übereinstimmend für alle in Betracht kommenden Drucke und Temperaturen.

Mit Beziehung auf den Gasgehalt der Quellen muß unterschieden werden einerseits zwischen den Gasen, die — sei es als vereinzelte Perlen oder in größeren Blasen oder im lebhaften Strome — im Wasser frei aufsteigen, und anderseits den im Wasser gelösten Gasen.

Was zunächst die frei aufsteigenden Gase betrifft, so können sie von zweifach verschiedener Herkunft sein. Einesteils sind sie ursprünglich in der Tiefe unter dem hohen hydrostatischen Druck der auflastenden Wassersäule im Quellwasser gelöst gewesen, aber mit dem Emporsteigen des Wassers in geringere Teufen und der Annäherung an seinen Ausbiß in wachsender Menge aus dem gelösten Zustande in den freien übergegangen, entsprechend der mit der Druckabnahme[2]) Hand in Hand gehenden Verminderung der Löslichkeit. Derartige Erscheinungen sind mehrfach analytisch näher verfolgt worden. So hat G. Bischof[3]) gelegentlich der Erbohrung einer der älteren Quellen von Neuenahr festgestellt, daß Thermalwasserproben, die im Bohrloch in einer Teufe von 25 m unter den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln entnommen waren, 2,898 g freies Kohlendioxyd in 1 kg gelöst enthielten, während

[1]) Poggendorffs Annalen der Physik 1874, Jubelband, S. 94.

[2]) Eine Verminderung der Wasserhöhe um rund je 10 m entspricht einer Druckentlastung von je einer Atmosphäre.

[3]) Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Zweite Auflage. Bonn 1863, 1, 709.

der Gehalt des Wassers am Oberablauf des Bohrloches an dem gleichen Bestandteil nur noch 1,165 g betrug. Jedes Kilogramm Mineralwasser setzte also bei seinem Auftrieb aus 25 m Teufe bis zum Quellenüberlauf 1,733 g, entsprechend 982 ccm — bei Quellentemperatur (32,5°) gemessen — Kohlendioxyd in Freiheit, die zuvor gelöst waren und nunmehr selbständig als Gas mit ihm aufstiegen: gewiß eine nicht unbeträchtliche Menge.

Eine zweite Ursache der Beimengung freier, nicht gelöster Gase zum Mineralwasser kann durch besondere örtliche Bedingungen gegeben sein. Man braucht sich nur zu erinnern, daß es ebensowohl Gasquellen gibt wie Wasserquellen, um sogleich an die Möglichkeit zu denken, daß gelegentlich beide Arten in derselben Gebirgsspalte oder in demselben Bohrloch austreten und dann vermischt zu Tage überfließen können, d. h. als Mineralquelle, die von mehr oder minder reichlichen Gasblasen durchbrodelt wird. Hier tritt also nicht, wie im ersten Falle, das Gas aus dem Wasser aus, sondern es tritt zu ihm hinzu. Beispiele dafür liefert der Quellenbereich von Bad Kissingen. Bei der Erschließung des dortigen Schönbornsprudels[1]) brachte man im Jahre 1848/49 ein Bohrloch nieder, das — den Buntsandstein durchteufend — in 584,2 m im mittleren Zechstein beendigt wurde. In dieses strömten in drei Horizonten selbständig Solquellen ein: in 64,8 m eine 1,5 prozentige Sole mit geringem Gasgehalt, ferner in 361,9 m eine 2 prozentige Sole ohne Gas (beide im unteren Buntsandstein) und endlich, nachdem in 528,9 m Teufe der Salzmergel des mittleren Zechsteins erreicht war, eine 27,3 prozentige Sole. Die Wasser steigen vereint als Schönbornsprudel zutage auf, und mit ihnen des weiteren eine reine Kohlendioxyd-Gasquelle von großer Mächtigkeit, die in 490,4 m Teufe aus wechsellagernden Schichten von rotem Schieferton, Kalk, Mergel und Gips des unteren Buntsandsteins hervorbricht. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch beim Kissinger Luitpoldsprudel.[2]) Das anfänglich 916 m tiefe Bohrloch wurde bei der endgültigen Fassung bis zu etwa 500 m Tiefe offen gelassen, in welcher Teufe gewaltige Mengen von gasförmigem Kohlendioxyd aus dem dort anstehenden Zechstein austreten. Ferner strömen dem Bohrloch aus dem darüber lagernden Hauptbuntsandstein drei ergiebige Mineralwasseradern bei 102, 145 und 185 m zu, von denen die beiden zuletzt genannten auch gasreich sind.

Nach G. Bischof[3]) sind die infolge Druckentlastung aus dem Wasser in Freiheit gesetzten und nunmehr aufsteigenden Gase daran kenntlich, daß sie in Gestalt unzähliger kleiner Bläschen und eines weißen milchigen, das ganze Wasser erfüllenden Schaumes austreten. „Es ist eine ähnliche Erscheinung wie beim Öffnen einer mit Champagner gefüllten Flasche." Dem gegenüber brodeln dem Mineralwasser beigemengte selbständige Gasquellen in großen bullernden Blasen empor. Dieser Unterschied trifft aber nur für gebohrte Quellen zu, bei natürlich ausfließenden ist er verwischt: eine Folge der im Gegensatz zu den Bohrlöchern soviel unregelmäßigeren Gestalt der natürlichen Quellenwege.

Gleichgültig, auf welche der beiden Arten die frei ausströmenden Gase sich dem ausfließenden Wasser beigemengt haben, im einen wie im anderen Falle wird in der Regel eine Beziehung zwischen ihrem Mischungsverhältnis und dem Mischungs-

[1]) F. Sandberger, Journal für praktische Chemie 1878 [N. F.], 17, 372.
[2]) R. Fresenius und L. Grünhut, Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Luitpoldsprudels zu Bad Kissingen. Wiesbaden 1913, S. 7 u. 41.
[3]) Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Zweite Auflage. Bonn 1863, 1, 660.

verhältnis der im Wasser gelösten Gase bestehen, die durch die grundlegenden physikalischen Gesetze beherrscht wird, von denen wir zunächst kurz sprechen[1].

Man bezeichnet mit R. Bunsen als Absorptionskoeffizienten α eines Gases das auf 0° und 760 mm zurückgeführte Gasvolum, das bei einem Teildruck von 1 Atmosphäre von 1 ccm des Lösungsmittels aufgenommen wird. Nach dem Gesetz von Henry nimmt bei verändertem Druck die Löslichkeit der Gase in geradem Verhältnis mit dem Druck zu. Löst also 1 ccm bei 1 Atmosphäre α ccm Gas, bzw. 1 Liter 1000 α ccm, so vermag ein Liter bei einem Teildruck[2] von P Atmosphären

$$1000\,\alpha\,P \text{ ccm}$$

aufzulösen. Handelt es sich um ein Gemenge mehrerer Gase, so stehen deren Teildrucke im geraden Verhältnis zu ihren Raummengen (Gesetz von Dalton). Enthält ein Gasgemenge p_1, p_2, p_3 Raum-Tausendstel an seinen verschiedenen Bestandteilen, so verhalten sich also deren Teildrucke wie $p_1 : p_2 : p_3$; und sind α_1, α_2, α_3 die zugehörigen Absorptionskoeffizienten, so verhalten sich die im Wasser gelösten Raummengen wie

$$\alpha_1 p_1 : \alpha_2 p_2 : \alpha_3 p_3.$$

Man findet also die absoluten Mengen durch Multiplikation mit einem konstanten Proportionalitätsfaktor k. Bezeichnet man schließlich diese absoluten Raummengen mit c_1, c_2, c_3, so ergibt sich demnach

$$c_1 = \alpha_1 p_1 k$$
$$c_2 = \alpha_2 p_2 k$$
$$c_3 = \alpha_3 p_3 k$$

und hieraus folgt endlich

$$\frac{c_1}{\alpha_1 p_1} = \frac{c_2}{\alpha_2 p_2} = \frac{c_3}{\alpha_3 p_3} = k.$$

Das heißt: für jedes der in einem Mineralwasser gelösten Gase hat der Quotient $\frac{c}{\alpha p}$, d. h. der Quotient aus der Raummenge jedes gelösten Gases (c) und dem Produkt des zugehörigen Absorptionskoeffizienten (α) mit dem Raumanteil (p) des gleichen Gases an dem freien, im Gleichgewicht mit der Lösung befindlichen Gasmenge, einen konstanten Wert (k). Drückt man c und p beide in ccm bei 0° und 760 mm aus und bezieht beide auf die Litereinheit, so ist k — wie hier nicht weiter bewiesen werden soll — gleich dem Gesamtgasdruck (d. h. der Summe der Teildrucke) in Atmosphären, unter dem die Sättigung des Wassers mit dem Gasgemisch erfolgt ist. Auch bei den in der Mineralwasseranalyse üblichen etwas abweichenden Konzentrationsangaben behält k die Bedeutung eines Näherungswertes für diese Größe.

Was wir hier als allgemeines Gleichgewichtsgesetz zwischen Gasmischung und zugehöriger wäßriger Lösung ableiteten, dürfen wir meist auch für Mineralquellen als verwirklicht voraussetzen. Der Gasaustritt infolge Druckentlastung kann nur so erfolgen, daß sich das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Lösung herstellt, und bei dem Zusammentreffen ursprünglich voneinander unabhängiger Gas- und Wassermassen ist die Erreichung des Gleichgewichtes nur eine Frage der ausreichenden Be-

[1] Die Theorie der Beziehungen zwischen freien und gelösten Gasen beim Sättigungsgleichgewicht hat — wenn auch in anderer Gestalt — schon R. Bunsen (Gasometrische Methoden. 2. Aufl. 1877. S. 160) behandelt. Vielleicht ist die hier gewählte, dem besonderen Zweck angepaßte Darstellung übersichtlicher.

[2] Über den Begriff des Teildrucks vgl. weiter unten S. 311.

führungsdauer beider Anteile. Die nachfolgende Tafel bringt Beispiele als Beleg für die Richtigkeit aller dieser Auseinandersetzungen; für jede Quelle erweist sich k in der Tat als so konstant, wie man erwarten darf, wenn man erwägt, daß bei den in kleinen Mengen vorkommenden Anteilen die unvermeidlichen Fehlerquellen der analytischen Bestimmung bei der Berechnung von k sehr stark ins Gewicht fallen. Dazu kommt weiter, daß für die Berechnung die Absorptionskoeffizienten der Gase in reinem Wasser zugrunde gelegt werden mußten, statt der — nicht ausreichend bekannten — in einer Salzlösung, die dem Mineralwasser gleicht.

Beziehungen zwischen frei aufsteigenden und gelösten Gasen.

Bezeichnung und Temperatur der Quelle		Zusammensetzung des frei aufsteigenden Gases in Promille p	Gasgehalt von 1 kg Mineralwasser in ccm c	Absorptionskoeffizient bei Quellentemperatur α	$k = \frac{c}{\alpha p}$
Antogast Antoniusquelle 9,2°	CO_2	932	1070	1,227	0,94
	N_2	68	0,7	0,01993	0,73
Buxton[1] Erdige Therme 27,6°	CO_2	13,9	14,56	0,699	1,50
	N_2	986,1	22,13	0,01428	1,57
Dürkheim Sole I 20°	CO_2	39,1	38,1	0,878	1,11
	N_2	924,0	24,4	0,01639	1,61
	O_2	19,1	1,0	0,03171	1,65
	CH_4	17,8	1,3	0,03308	2,21
Grenzach Emilienquelle 16,7°	CO_2	89,0	113	1,154	1,10
	N_2	904,6	16,0	0,01920	0,92
	O_2	6,4	0,2	0,03816	0,82
Inselbad-Paderborn Badequelle 18,1°	CO_2	29,5	57,1	0,928	2,09
	N_2	901,0	26,9	0,01698	1,76
	O_2	69,5	4,2	0,03292	1,84
Weißenburg[2] (Kanton Bern) Sulfatische Therme 26°	CO_2	2	1,59	0,738	1,08
	N_2	877	12,12	0,01478	0,93
	O_2	121	3,20	0,02833	0,93

Die Zahlen dieser Tafel lehren, außer der Bestätigung des abgeleiteten Grundgesetzes, noch zweierlei. Einmal ergibt sich, daß für die verschiedenen Quellen der Wert von k sich in den engen Grenzen zwischen 1 und 2 bewegt, d. h. bei der physikalischen Deutung, die wir soeben k gaben, daß der Sättigungsdruck, unter dem die Quellen an ihrer Überlaufstelle anlangen, im allgemeinen 1—2 Atmosphären zu betragen und meistens in der Gegend des unteren dieser beiden Werte zu liegen scheint. Und zum andern zeigen sie — was sich übrigens leicht an der Hand des Grundgesetzes auch theoretisch entwickeln läßt —, daß einerseits schon bei niedrigem

[1]) J. C. Thresh, Journal of the chemical society 1881, 39, 394; 1882, 41, 131.
[2]) Stierlin, Journal für praktische Chemie 1876 [N. F.], 14, 287.

Gehalt der freien Gase an Kohlendioxyd dieser Bestandteil unter den gelösten der überwiegende ist, und daß anderseits trotz hohen Stickstoffgehaltes der freien Gase der Stickstoffgehalt der gelösten gering bleibt. Das steht im Zusammenhang mit den Werten für die Absorptionskoeffizienten der betreffenden Gase, die sich für $CO_2 : O_2 : N_2$ durchschnittlich $= 55 : 2 : 1$ verhalten. Je größer der Absorptionskoeffizient ist, ein um so größerer Teil des Gases wird, aus dem Gemenge der freien heraus, in die Lösung genommen.

Setzt man in der grundlegenden Formel

$$c = \alpha p k, \text{ bzw. } p = \frac{c}{\alpha k}$$

$c = 1000$ ccm, α = dem mittleren Absorptionskoeffizienten des Kohlendioxyds (1,2) und k — entsprechend dem eben festgestellten Normalwert — gleich 1 Atmosphäre, so ergibt sich p = rund 850. Das heißt: bei Wässern, die in 1 kg 1000 ccm und mehr gelöstes Kohlendioxyd enthalten — und das trifft auf die meisten Säuerlinge zu —, müssen die frei aufsteigenden Gase, sofern Sättigungsgleichgewicht besteht, mindestens etwa 850 Raumtausendstel Kohlendioxyd enthalten. In der Tat sind die frei aufsteigenden Gase der Säuerlinge fast ausnahmslos nahezu reines Kohlendioxyd. Ist aber ein Wasser arm an gelöstem Kohlendioxyd, dann wird in den frei aufsteigenden Gasen meistens Stickstoff vorwalten; in einzelnen Fällen sind dann aber auch Kohlenwasserstoffe als die maßgebenden Hauptbestandteile beobachtet worden. Schwefelwasserstoff tritt immer zurück, selbst in den echten Schwefelwasserstoffquellen, deren frei aufsteigende Gase sehr häufig nahezu reiner Stickstoff sind.

Die entwickelte Gesetzmäßigkeit gewinnt noch in einer weiteren Beziehung unmittelbare praktische Bedeutung. Sie gestattet in den Fällen, in denen der Chemiker — wie so vielfach — zwar die freien Gase der Quelle vollständig analysiert, von den gelösten aber nur das freie Kohlendioxyd quantitativ bestimmt hat, die Menge der übrigen gelösten Gase wenigstens annähernd zu berechnen. So fanden R. Fresenius und L. Grünhut für die Zusammensetzung der frei aufsteigenden Gase des Kissinger Luitpoldsprudels

Kohlendioxyd	915	Promille
Stickstoff und Edelgase	80	„
Sauerstoff	5	
Methan	0,4	

Die Absorptionskoeffizienten α bei Quellentemperatur (13,7°) sind:

Kohlendioxyd	1,060
Stickstoff	0,01724
Sauerstoff	0,03508
Methan	0,03807

Der Gehalt an gelöstem freien Kohlendioxyd betrug in 1 kg Mineralwasser 1400 ccm bei Quellentemperatur und 760 mm Druck. Aus den beiden Kohlendioxydbestimmungen berechnet man die Konstante k

$$k = \frac{1400}{1{,}060 \cdot 915} = 1{,}44,$$

und dann weiter aus deren Wert und den entsprechenden einzelnen α- und p-Werten, der Beziehung $k = \frac{c}{\alpha p}$ gemäß, die gesuchten Größen c für die einzelnen Gase. Derart ergibt sich als Gehalt von 1 kg Mineralwasser:

	ccm bei 13,7° und 760 mm Druck
gelöster Stickstoff (einschließl. Edelgase)	2
gelöster Sauerstoff	0,3
gelöstes Methan	0,02

Derartige berechnete Werte sind mit Vorsicht aufzunehmen, weil — wie schließlich hervorgehoben werden muß — die grundlegende gesetzmäßige Beziehung nicht bei allen Quellen erfüllt ist. Wir führen zunächst zwei Beispiele an, für die die theoretisch zu erwartende Konstanz der k-Werte nicht zutrifft.

Beziehungen zwischen frei aufsteigenden und gelösten Gasen.

Bezeichnung und Temperatur der Quelle		Zusammensetzung des frei aufsteigenden Gases in Promille p	Gasgehalt von 1 kg Mineralwasser in ccm c	Absorptionskoeffizient bei Quellentemperatur α	$k = \frac{c}{\alpha p}$
Tölz-Heilbrunn Adelheidquelle 9—10°	CO_2	5,9	16	1,194	2,13
	N_2	62,4	12,4	0,01956	10,2
	O_2	7,3	—	0,03903	—
	CH_4	924,4	26,0	0,04177	0,67
Wiesbaden Kochbrunnen 65,7°	CO_2	833,5	196	0,35	0,66
	N_2	141,3	5,8	0,01000	4,1
	O_2	2,4	1,2	0,01829	27,3
	CH_4	2,8	—	—	—

Offenbar bestehen hier und in anderen ähnlichen Fällen Verhältnisse, unter denen es zu einem ausreichenden Ausgleich zwischen Quellwasser und Gasen und damit zur Herstellung des Gleichgewichtzustandes nicht gekommen ist. Denn das Gleichgewicht ist nur da gewährleistet, wo das freie Gas durch Druckentlastung aus dem Wasser ausgetreten ist, kann aber dort mangeln, wo eine hinzutretende selbständige Gasquelle etwa infolge der besonderen Gestalt oder der Kürze des Quellenweges nicht in ausreichende Berührung mit dem Wasser gelangt. Vielleicht spielt es in diesem Sinne bei den herangezogenen Beispielen eine Rolle, daß der Wiesbadener Kochbrunnen in einem flachen Quellenbecken, die Heilbrunner Adelheidsquelle in einem — allerdings 17 m tiefen — Brunnenschacht zu Tage tritt.

Als weitere Folge derartiger Unausgeglichenheit sind vielleicht auch die Unterschiede anzusehen, die wiederholt in der Zusammensetzung der verschiedenen Gassprudel festgestellt wurden, die nebeneinander in ein und derselben Quelle emporsteigen. So fand F. Henrich[1]) an der Wiesbadener Adlerquelle, bei zur gleichen Stunde angestellten Untersuchungen, in je 1000 ccm frei aufsteigendem Gas:

	Größter Gassprudel	Anderer Gassprudel
Kohlendioxyd	742 ccm	777 ccm
Sauerstoff	11 -	6 -

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1908, 41, 4294.

Viel stärker sind die Abweichungen bei der Tempelquelle zu Bad Steben, bei der sich, nach A. Hilger[1], eine gänzlich verschiedene Beschaffenheit der kleinen und der großen Gasblasen zeigt. Bei gesonderter Analyse ergab sich in je 1000 ccm:

	Kleine Gasblasen	Große Gasblasen
Kohlendioxyd	868,2 ccm	7,7 ccm
Stickstoff	126,2	900,5
Sauerstoff	5,6	87,3

Zur Erklärung solch außerordentlich erheblicher Unterschiede darf man vielleicht, im Anschluß an G. Bischofs vorhin erwähnte Anschauungen, vermuten, daß die kleinen, vorwiegend aus Kohlendioxyd bestehenden Blasen durch Druckentlastung aus dem Wasser ausgetreten sein mögen, die großen, vorwiegend Stickstoff enthaltenden, hingegen einer zuströmenden selbständigen Gasquelle angehören.

Zur Gasentbindung aus dem Mineralwasser oder zum Zutritt selbständiger Gasquellen zu ihm stehen auch die Erscheinungen ungleichförmigen Ausflußes in Beziehung, die man bei manchen Mineralquellen beobachtet. Man kann die Quellen in diesem Sinne geradezu in gleichförmige und ungleichförmige, und die letzteren — wie schon vor langer Zeit mit Recht vorgeschlagen wurde[2]) — weiter in periodische und intermittierende einteilen. Die gleichförmigen fließen — abgesehen von den durch außergewöhnliche meteorologische Verhältnisse oder durch rasch vorübergehende Änderungen des Grundwasserstandes bedingten Schwankungen — allzeit in wesentlich gleicher Menge und wesentlich gleicher Beschaffenheit aus. Die periodischen fließen gleichfalls ununterbrochen aus, aber ihre Ergiebigkeit, ihre Überlaufhöhe und zuweilen auch ihre Beschaffenheit ist nicht zu allen Zeiten gleich, wechselt vielmehr in ziemlich regelmäßigen zeitlichen Zwischenräumen. Die intermittierenden Quellen endlich zeichnen sich dadurch aus, daß sie in mehr oder minder regelmäßigen Zwischenräumen völlig aussetzen und nur in den zwischenliegenden Zeiten zutage überfließen, was dann teils in gleichförmiger, teils in periodischer Weise geschieht.

Die berühmtesten Beispiele intermittierender Quellen bieten die Geiser dar, deren eigenartige chemische Zusammensetzung wir bereits oben (S. 292) beschrieben. Sie sind seit langem in Island bekannt; später sind gleichartige Quellen auch in Neuseeland und im Yellowstone-Nationalpark in Nordamerika aufgefunden worden. Unsere Erörterungen knüpfen an die bekannteste dieser intermittierenden Springquellen Islands, an den Großen Geiser an, und wir folgen hierbei den anschaulichen Schilderungen, die R. Bunsen[3]) und A. Descloizeaux[4]) anläßlich ihrer im Jahre 1846 ausgeführten Islandreise gegeben haben.

Die Thermengruppe, der diese berühmte Quelle angehört, entspringt am Saume der großen Gletscherwüste, die die Hochebene im Südosten der Insel bildet, 87 km ostnordöstlich von Reykjavik und 46 km nordwestlich vom Gipfel des Hekla. Hier bricht der Große Geiser aus einer, dem unterlagernden Palagonittuff aufgesetzten, regelmäßig gestalteten kegelstumpfförmigen, nach innen flach schüsselförmig vertieften Sintermasse von etwa 16—18 m Durchmesser hervor, die er im Laufe der Zeit sich selbst aus seinen Kieselsäureabsätzen erbaut hat. Inmitten der Vertiefung sieht

[1]) Deutsches Bäderbuch 1907, S. 373.

[2]) Dutrochet, Poggendorffs Annalen der Physik 1828, 13, 132.

[3]) Poggendorffs Annalen der Physik 1847, 72, 159. — Liebigs Annalen der Chemie 1847, 62, 1. — Vgl. auch J. Müller, Poggendorffs Annalen der Physik 1850, 79, 350.

[4]) Annales de chimie et de physique 1847 [3 sér.], 19, 444.

man die Austrittsöffnung des Wassers, die, soweit das Auge in die Tiefe zu reichen vermag, den regelmäßigsten röhrenförmigen Querschnitt zeigt, und gleich dem ganzen Kegel aus Kieselsinter besteht, also gleichfalls von der Quelle selbst geschaffen ist. Ihr Durchmesser beträgt 3 m, ihre Tiefe rund 23 m.

Die Folge der Erscheinungen zwischen je zwei, meist durch einen Zeitraum von 30—40 Stunden, zuweilen aber auch erheblich weniger, getrennten, großen Ausbrüchen stellt sich so dar: Unmittelbar nach erfolgtem Ausbruch steigt das 1—2 m tief in der Röhre stehende Wasser während einiger Stunden allmählich bis an den Rand des Beckens, wo es ruhig in Gestalt einer kleinen Kaskade über den Rand abfließt. 4—5 Stunden später beginnen dann unterirdische Detonationen, die fernem Geschützdonner gleichen und Basis und Seitenwände des Sinterkegels stark erschüttern. Im Gefolge jeden solchen Donnergeräusches hebt sich die Wassersäule aus dem Innern der Ausflußröhre halbkugelförmig mehrere Meter hoch über die Oberfläche des Beckens empor, dann wird alles wieder ruhig. All das spielt sich regelmäßig alle ein bis zwei Stunden ab und ist durchaus noch kein Anzeichen eines bevorstehenden großen Ausbruches. Will ein solcher kommen, dann werden die Geräusche stärker und häufiger, die Emporwölbungen des Wassers in der Beckenmitte beträchtlicher, bis auf einmal eine ungeheure Wassersäule von 3 m Durchmesser sich in einzelnen, unterbrochenen Schüssen bis zu 30—50 m Höhe in die Lüfte erhebt, an ihrem Gipfel sich garbenförmig ausbreitet, um dann zum Teil in das Sinterbecken zurückzufallen, zum anderen Teile über die Außenwände des Sinterkegels sich zu ergießen und sich mit den Bächen zu vermischen, die die umgebende Hochebene durchfurchen. Der Ausbruch dauert bis zu fünf Minuten.

Man hat dieses gewaltige Phänomen früher durch die Annahme unterirdischer Dampfkessel zu erklären versucht, die abwechselnd mit Wasser und mit Dampf gefüllt sein und etwa gleich einem Heronsball wirken sollten. Eine solche Erklärung mag, wie Bunsen zugibt, auf manche Geiser, wie z. B. auf den Kleinen Geiser passen, der der Quellengruppe von Reykir angehört; auf den Großen Geiser und auf den ihm benachbarten Strokkur trifft sie nicht zu. Für den Großen Geiser wies Bunsen nach, daß die Ursache der Ausbrüche nicht in der Tiefe gesucht werden darf, sondern in der Geiserröhre selbst ihren Sitz haben muß. Er hat wiederholt mit Bändern bezeichnete, einige hundert Gramm schwere Steine an dünnen Fäden in verschiedenen Tiefen der mit Wasser gefüllten Geiserröhre aufgehängt und an den Boden derselben versenkt. Von allen diesen Steinen waren es stets nur die an der Oberfläche befindlichen, die bei den großen Ausbrüchen aus der Quelle ausgeschleudert wurden, während die in größeren Tiefen, namentlich am Boden befindlichen niemals wieder zum Vorschein kamen. Kilogrammschwere Steine dagegen, die man in das Geiserbecken legt, werden in den Zwischenzeiten der einzeln hervorbrechenden Strahlen mit der vom Geiserrohre abwechselnd eingezogenen Wassermasse des Beckens dem Rohre zugeführt und aus diesem wieder emporgeworfen.

Den Schlüssel zur Erklärung der Erscheinungen bot die Beobachtung der Temperaturzustände des Wassers in der Geiserröhre. An der Oberfläche des Beckens schwankt der Wärmegrad des Wassers zwischen 76° und 89°; geht man mit dem Thermometer in die Röhre hinab, so nimmt die Temperatur stetig zu und erreicht am unteren Ende derselben in den Zeiten kurz nach dem Ausbruch etwa 122—123°, um bis kurz vor dem nächsten Ausbruch noch weiter auf 126—127° zu steigen. Das Wasser verdankt diese Erhitzung dem dauernden Einfluß der vulkanischen Bodenwärme; dabei wird aber der dem auflastenden Druck der Atmosphäre und der Wassersäule ent-

sprechende Siedepunkt des Wassers noch nirgends erreicht. Jede Ursache freilich, die Teile der erhitzten Wassersäule in der Geiserröhre aus einem tieferen Niveau in ein höheres hinaufbringt, rückt sie zugleich in ein Gebiet geringeren Druckes, und kann sie damit unter Verhältnisse bringen, unter denen die ihr innewohnende Temperatur den, dem verringerten Druck entsprechend niedrigeren Siedepunkt des Wassers nunmehr überschreitet. Dann muß Dampfbildung eintreten, und alle Druckkräfte in der Röhre werden um die Höhe der verdampften Wasserschicht weiter vermindert werden. Die Druckverminderung versetzt einen neuen, namentlich auch tieferliegenden Teil der Wassersäule über den Siedepunkt hinaus; es erfolgt neue Dampfbildung, die abermals eine Verkürzung der drückenden Flüssigkeitsschichten zur Folge hat, und so schreitet das Kochen im Geiserrohr rasch fort. Es läßt sich leicht rechnerisch zeigen, daß die bei diesem plötzlich eintretenden Verdampfungsprozeß frei werdende Energie hinreicht, um die ungeheure Wassermasse des Geiserbeckens und der Röhre bis zu staunenswerter Höhe emporzuschleudern. Und daß diese Leistung sich bei einem Ausbruch nicht in einem einzigen kontinuierlichen Eruptionsstrahl erschöpfen kann, ist leicht begreiflich. Die in der Luft abgekühlten Wassermassen des Ausbruches stürzen fortwährend in das Geiserrohr zurück und unterbrechen die Kraft der empordringenden Dampfsäule dadurch auf Augenblicke, daß der Dampf in dem abgekühlten Wasser so lange kondensiert wird, bis letzteres wieder seinen Siedepunkt erreicht hat und von neuem die Fähigkeit erlangt, emporgeschleudert zu werden.

Sieht man sich nach der Ursache jener Hebung der Wassersäule um, die den ersten Anstoß zum Ausbruch gibt, so erblickt man sie leicht in den zuvor erwähnten, alle ein bis zwei Stunden auftretenden Detonationen. Die Periodizität dieser Detonationen erklärt sich daraus, daß in den Zuführungsgängen des Geiserrohres Wasser unter dem Einfluß der vulkanischen Bodenwärme ins Kochen gerät, daß dann Dampfblasen aufsteigen, die eine jedesmalige Hebung der Wassermasse um 1—2 m bedingen, selbst aber in den höheren kälteren Schichten wieder kondensiert werden. Zunächst führen die Hebungen noch zu keinem wirklichen Ausbruch, sondern nur zu dem beschriebenen halbkugelförmigen Emporwölben des Wassers, und erst wenn im Laufe der Zeit die Temperatur in der Röhre gestiegen ist und jene höheren Beträge erreicht hat, die kurz vor dem Ausbruch von Bunsen und Descloizeaux beobachtet wurden, genügt das Hinaufversetzen um 1—2 m, um das Phänomen in der beschriebenen Weise auszulösen.

Bliebe die Temperatur in der Geiserröhre ständig auf der zuletzt erreichten Höhe, dann würde das Wasser auch ständig ausgeworfen werden, d. h. in Gestalt einer gleichförmigen Springquelle austreten. Die eigentliche Ursache der Intermittenz beim Geiserphänomen ist also der zwischenzeitliche Temperaturrückgang des Wassers, und dessen Ursache wiederum ist beim Großen Geiser der erhebliche Durchmesser seiner Röhre (3 m), der eine starke Abkühlung an der Wasseroberfläche bedingt. Ganz allgemein werden demnach sinterbildende Thermalquellen von hoher Temperatur, je nachdem sie sich im Laufe geologischer Zeiten mit engen oder weiten Sinterröhren versehen, sich zu gleichförmigen oder intermittierenden Springquellen umbilden müssen. Die Entwicklungsgeschichte dieser Erscheinungen ist damit jedoch noch nicht abgeschlossen. Die Kieselsinterbildungen schreiten unaufhörlich fort, bis die Geiserröhre und der sie umschließende Sinterkegel eine Höhe erreichen, die die Eruptionstätigkeit der Quelle dadurch stillstellt, daß das Verhältnis der drückenden Wassersäule zur Erhitzung des Wassers sich ändert. Sobald der Wärmezufluß von unten und die Abkühlung an der Oberfläche sich soweit aus-

gleichen, daß das Wasser an keiner Stelle mehr in das Gebiet der Siedetemperatur einrückt, hört jegliches Springen der Quelle auf, und es bleibt nur ein großes Sinterbecken, das mit heißem stehendem oder abfließendem Wasser erfüllt ist.

Will man die vorstehende Bunsensche Erklärung des Geiserphänomens in wenige Worte zusammenfassen, so müßte man sagen: Geiser entstehen dadurch, daß unter Druck stehendes, über 100° hinaus erhitztes Wasser in Gebiete geringeren Druckes hinauf gelangt, daß dort infolge der Druckentlastung plötzliche Dampfentwicklung eintritt und nunmehr der Dampf das Wasser aus dem Geiserrohr und dem Quellenbecken emportreibt. Macht man sich das einmal klar, so ergibt sich, daß von einem Geiser nur bei einer solchen Quelle gesprochen werden kann, die verhältnismäßig nahe der Erdoberfläche eine Temperatur von wesentlich mehr als 100° — beim Großen Geiser bis zu 129° — aufweist, und daß die Triebkraft durch ein aus der Quelle selbst entbundenes Gas — Wasserdampf — geliefert wird. Vom Standpunkt solcher Einsicht ergibt sich dann weiter, wie wenig zweckmäßig es ist, intermittierende Säuerlinge von weit geringerer Temperatur als der des kochenden Wassers gleichfalls als Geiser zu bezeichnen. Eine solche neuerdings zuweilen auftretende, begriffsverwirrende Benennungsweise ist unbedingt zu unterlassen.

Das Intermittieren der Säuerlinge, deren Temperatur wesentlich unter dem Siedepunkt des Wassers liegt, ist auf eine Wechselwirkung der Mineralquelle mit einer zutretenden selbständigen Gasquelle zurückzuführen. Das hat vor sehr langer Zeit Dutrochet[1]) zunächst für eine kleine periodische Quelle des Jura und dann Osann[2]) für den intermittierenden Kissinger Runden Brunnen ausgesprochen. Ausführlichere Erklärungsversuche in dieser Hinsicht liegen neuerdings für eine der schönsten und auffälligsten unter diesen Quellen vor: für den Namedy-Sprudel, einen auf einer verlandeten Rheininsel bei Andernach vorkommenden alkalisch-erdig-muriatischen Säuerling, der sich nur in mehrstündigen, verhältnismäßig gleichmäßigen Zwischenräumen auf mehrere Minuten aus seinem Bohrloch erhebt, dann aber, in mächtigem Strahle hoch aufspringend, jedesmal gewaltige Wassermassen auswirft.

F. Henrich[3]) nimmt an, daß sich das Bohrloch zunächst mit fast kohlendioxydfreiem Wasser füllt, daß dieses sich allmählich mit aufsteigendem Kohlendioxyd sättigt, um endlich, nach erreichter Sättigung, durch das weiter nachdrängende Gas durchperlt zu werden. In diesem Entwicklungsabschnitt besteht der Inhalt des Bohrlochs aus einer Mischung (von Mineralwasser und Gasperlen) von so niedrigem spezifischem Gewicht, daß sie durch den auflastenden hydrostatischen Druck gehoben und ausgeworfen werden kann. Demgegenüber erblickt E. Altfeld[4]) die Ursache des Ausbruchs darin, daß plötzlich größere Kohlendioxydmengen als gewöhnlich in das Bohrloch eintreten und darin aufsteigen. Demnach würde das Intermittieren der Quelle durch einen periodischen Wechsel des Gasdrucks zwischen einem Höchstwert und einem Tiefstwert veranlaßt. Dieser Wechsel hängt damit zusammen, daß beim Ausbruch mehr Wasser ausgeworfen wird als gleichzeitig aus den Schichten und Spalten dem Bohrloch zufließt. Infolgedessen erfolgt nach dem Ausbruch durch die entleerten Spalten ein stärkeres Abströmen des Gases, bis sich schließlich dessen Vorrat erschöpft und nunmehr wieder Wasser eintreten und bis in die gasführenden

[1]) Poggendorffs Annalen der Physik 1829, 15, 132.
[2]) Poggendorffs Annalen der Physik 1837, 40, 494.
[3]) Zeitschrift für praktische Geologie 1910, 18, 447.
[4]) Zeitschrift für praktische Geologie 1914, 22, 104.

Spalten verdrängen kann. Hat sich unter der absperrenden Wirkung desselben der Gasdruck erholt, so erfolgt ein neuer Ausbruch und das Spiel beginnt von neuem. In letzter Linie ist also das Mißverhältnis zwischen der Menge des ausgeworfenen und des zuströmenden Wassers die Ursache des Intermittierens, und die Quelle könnte zu einer gleichförmig abfließenden werden, wenn durch engere Verrohrung des Bohrloches jenes Mißverhältnis beseitigt wird.

Die Richtigkeit der im letzten Satz geäußerten Anschauung wird durch die Erfahrungen an anderen intermittierenden Springquellen bestätigt. Wir nennen als Beispiel den Großen Sprudel zu Neuenahr. Bei seiner Erbohrung im Oktober 1861 sprang er in anderthalb bis zwei Stunden währenden Ausbrüchen hoch empor, zwischen denen eine je zwei- bis dreistündige Ruhepause sich einstellte.[1] Später hat man die Hauptöffnung der Verrohrung durch einen Flansch geschlossen und gestattet dem Wasser nur einige kleinere seitliche Ausflüsse, und als Folge solcher Umänderung ergab sich, daß die Quelle seitdem — abgesehen von verschwindend seltenen, durch zufällige äußere Einflüsse bedingten Ausnahmen — gleichförmig abfließt.

In anderen Fällen[2] hat man zur Erklärung des Intermittierens von Säuerlingen an das Vorhandensein unterirdischer Hohlräume an der Sohle des Bohrlochs gedacht. Sie sollten nach unten durch den Wasserspiegel der Quelle, nach oben durch die Füllung des Bohrlochs abgeschlossen sein, so daß sich frei aufsteigendes Kohlendioxyd in ihnen aufspeichern mußte, bis sein Druck ausreichte die Wassersäule im Bohrloch zu heben und emporzuschleudern.

Damit beschließen wir die Erörterung der allgemeinen Beziehungen der gasförmigen Mineralwasserbestandteile und wenden uns den einzelnen Stoffen zu.

Kohlendioxyd. Andreas Libavius erwähnt 1597 — wie es scheint als erster — einen säuerlichen Spiritus in den Mineralwässern, und J. B. van Helmont (1577—1644) erkannte, daß das „gas sylvestre", das aus Kalkstein durch Säuren, ferner bei der Verbrennung von Kohlen und bei der Gärung entwickelt wird, auch im Mineralwasser von Spa enthalten sei. J. Priestley (1733—1804) gibt schon eine Anweisung über die Herstellung künstlicher Mineralwässer mit „fixer Luft", wie er das Kohlendioxyd nannte, dessen wahre chemische Natur im übrigen erst A. L. Lavoisier (1743—1794) erkannte.

Kohlendioxyd ist außerordentlich verbreitet in den Mineralwässern. Nur in verhältnismäßig wenigen fehlt es gänzlich; diese gehören teils zu den einfachen warmen Quellen, teils zu den Schwefelquellen „im engeren Sinne" (S. 178) und schließlich zu den Solen, Bitterquellen und Vitriolquellen. Sein Vorkommen als frei aufsteigendes Gas steht — wie sich nach den vorausgeschickten Erörterungen von selbst versteht — in nächster Beziehung zu seiner Verbreitung als gelöster Stoff; wo ersteres reichlich auftritt, muß auch eine reichliche Menge sich in Lösung befinden. Das Kohlendioxyd tritt dann nicht nur in großen absoluten Mengen mit der Quelle aus, in der Regel — nämlich sobald sich der Gleichgewichtszustand herausbilden konnte — ist es zugleich auch relativ der überwiegende Bestandteil des aufstei-

[1] Nöggerath, Poggendorffs Annalen der Physik 1862, 115, 169. — Der Verfasser äußert vermutungsweise Ansichten über die Ursache des Intermittierens, die den jetzt von Altfeld für den Namedysprudel vertretenen ziemlich nahe stehen.

[2] K. Bromeis, Liebigs Annalen der Chemie 1852, 81, 157. — A. Andreae, Neues Jahrbuch für Mineralogie 1893, II, 19.

genden Gasgemisches. Meistens macht es dann mehr als 900 Raum-Tausendteil desselben aus, und überschreitet nicht selten 980 oder 990 Tausendstel.

Um welch große Mengen Kohlendioxyd es sich handelt, davon mögen zwei Beispiele einen Begriff vermitteln. Die Quellen von Vichy bringen nach J. P. Bouquet[1]) insgesamt an gelöstem Kohlendioxyd im Laufe eines Jahres 139 000 cbm (bei 15° gemessen), entsprechend 260 610 kg an die Oberfläche. Und mit Beziehung auf frei aufsteigendes Gas sei angeführt, daß z. B. einer der älteren Nauheimer Sprudel an solchem jährlich 275 000 cbm, entsprechend 480 000 kg Kohlendioxyd zu Tage förderte[2]). Dabei ist das Auftreten derartiger Kohlendioxydausströmungen bekanntlich nicht einmal an das gemeinsame Aufsteigen mit einer Mineralquelle gebunden, sie finden sich sehr häufig als selbständige Gasquellen; als „Mofetten", namentlich in altvulkanischen Gebieten, von denen übrigens G. Bischof[3]) annahm, daß sie wenigstens teilweise nichts anderes als austretende Gase unterirdischer Säuerlinge sind, und ferner als Hauptbestandteil mancher Fumarolen in Gebieten des jetzt tätigen Vulkanismus. Letztere strömen unter Umständen mit sehr hoher Temperatur[4]) aus.

Die Menge des gelösten Kohlendioxyds in den Mineralquellen schwankt innerhalb weiter Grenzen; sie kann wenige Milligramm betragen und anderseits die Beträge erreichen, von denen die Tafel auf S. 314 Rechenschaft gibt. Übersteigt der Gehalt 1 g in 1 kg, so bezeichnet man das betreffende Wasser als einen Säuerling. Das Kohlendioxyd ist für die Verwendung der Säuerlinge ein maßgebender Bestandteil; um seinetwillen werden sie als Tafelwasser verabreicht oder als „Kohlensäurebäder" gegeben.

Lange Zeit hat man über die besondere Art nachgedacht und nachgeforscht, in der sich das Kohlendioxyd im Mineralwasser gelöst befindet. Gewisse Wahrnehmungen, die man wiederholt gemacht hatte, schienen den Schluß zu rechtfertigen, als ob es in den natürlichen Mineralquellen in einer anderen, festeren Bindung vorhanden sei, als in Lösungen, wie man sie durch Einpressen des Gases in Wasser oder Salzlösungen bereitet, um sie als sogenannte künstliche Mineralwässer zu verwerten. Solche Anschauungen wurden insbesondere durch Beobachtungen über das Verhalten der Säuerlinge beim Stehen im offenen Glase hervorgerufen, wobei die natürlichen Mineralwässer Kohlendioxyd in kleinen feinen, langsam aufsteigenden Perlen zu verlieren pflegen, während aus künstlichen Erzeugnissen große Blasen schnell emporbrodeln[5]). Erörterungen dieser Tatsache, für die wir weiter unten (S. 322) einen Erklärungsversuch geben, gipfelten schließlich mehrfach in der Lehre, die natürlichen Mineralwässer enthielten das Hydrat des Kohlendioxyds — also die wahre Kohlensäure H_2CO_3 —, die künstlichen hingegen das unveränderte CO_2, wie es ihnen bei der Herstellung einverleibt wird. Ein wissenschaftlicher Beweis für die Richtigkeit solcher Annahmen wurde niemals zu führen versucht; heute können wir sie ohne weiteres als unzutreffend bezeichnen, weil sie allgemein anerkannten gefestigten Grundanschauungen der physikalischen Chemie widersprechen.

Diese lehren, daß wo immer verschiedene Stoffe unter gleichen sonstigen Be-

1) Annales de chimie et de physique 1854 (3 sér.), **42**, 335.

2) G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Zweite Auflage. 1863, **1**, 691.

3) Poggendorffs Annalen der Physik 1834, **32**, 253.

4) J. B. Boussingault (Annales de chimie et de physique 1874 (5 sér.), **2**, 78, 84) beschreibt Kohlendioxyd-Fumarolen von den Vulkanen von Cumbal und von Pasto (Cordilleren) mit Temperaturen von 86,5° bzw. 89,7°.

5) Vgl. G. Struve, Annalen der Struveschen Brunnenanstalten 1842, **2**, 92.

dingungen nebeneinander bestehen, sich als Schlußergebnis der gegenseitigen Einwirkung ein Gleichgewicht herausbildet, das lediglich von den Mengenverhältnissen abhängt, also bei gleicher Mischung stets das gleiche ist. Insbesondere ist es unabhängig von der Entstehungsgeschichte. Daß also der Kohlendioxydgehalt der Mineralquelle in „unergründlichen Tiefen“ und in der „geheimnisvollen Werkstätte der Natur“ unter sehr hohem Druck eingepreßt wurde, rechtfertigt nicht die mystische Vorstellung, daß das Gas nach dem Austritt der Quelle über Tag und damit seiner Entspannung auf niedrigen Druck, auf irgend ein anderes Gleichgewicht zum Wasser eingestellt sei, als in einer von Menschenhand unter geringem Überdruck bereiteten Lösung.

So scheidet also die Frage nach einem Unterschiede im Bindungszustande des Kohlendioxyds aus, und es bleibt nur die nach seiner ein für allemal gleichen Verbindungsform in wäßrigen Lösungen von der Art der Mineralquellen übrig. Leitet man Kohlendioxyd in Wasser ein, so wird es Hydroxyl-Ionen des Wassers wegfangen und damit Hydrokarbonat-Ionen bilden:

$$CO_2 + OH' \rightleftarrows HCO_3'.$$

Infolge des Verschwindens der Hydroxyl-Ionen spalten sich weitere Wassermolekeln in $H^{\cdot} + OH'$, worauf wiederum Wechselwirkung zwischen CO_2 und OH' einsetzt, mit dem Erfolge, daß die Menge der unverbraucht bleibenden Wasserstoff-Ionen merklich über die Wasserstoff-Ionen-Konzentration des reinen Wassers hinaus anwächst. Da sie sich zum Teil weiter mit den Hydrokarbonat-Ionen zu ungespaltener Kohlensäure (H_2CO_3) zusammenlagern, so handelt es sich in der Lösung schließlich in der Hauptsache[1]) um ein Gleichgewicht zwischen

$$CO_2,\ H_2CO_3,\ HCO_3'\ \text{und}\ H^{\cdot}.$$

Die Frage nach der Konzentration der $H^{\cdot}$- und der HCO_3'-Ionen in solcher Lösung ist zugleich mit der nach der H_2CO_3-Konzentration beantwortet, weil die Mengen dieser drei Bestandteile in einem unabänderlichen, durch die Dissoziationskonstante der Kohlensäure festgelegten Abhängigkeitsverhältnis voneinander stehen. Die Fragestellung vereinfacht sich demnach praktisch dahin, ob vorwaltend H_2CO_3 einschließlich der zugehörigen Ionen, oder ob vorwaltend CO_2 in rein wäßrigen Kohlendioxydlösungen sich vorfindet.

M. Ballo[2]) glaubte sich vor Jahren zugunsten der ersten Möglichkeit (H_2CO_3) entscheiden zu können. Er hatte gefunden, daß metallisches Magnesium von dem Mineralwasser der Szinye Lipoczer Salvatorquelle unter Wasserstoff-Entwicklung angegriffen wird. Dieselbe Reaktion zeigt sich auch bei gewöhnlichem künstlichen Mineralwasser des Handels und auch bei solchem, das aus destilliertem Wasser bereitet ist. Auf Zusatz von Magnesium entweicht zunächst mechanisch Kohlendioxyd, dann langsam und stetig Wasserstoff. Ein derartiges Verhalten ist in der Tat nur durch die Gegenwart einer wirklichen Säure in dem betreffenden Wasser zu erklären, es beweist aber durchaus nicht, daß die Menge derselben wesentlich oder gar erheblich ist. Denn der Betrag des entwickelten Wasserstoffs ist kein Maß für die Konzentration der wahren Kohlensäure, weil es gar nicht diese ist, die sich mit dem Magnesium unter Wasserstoff-Entwicklung umsetzt. Ganz gleichgültig, wie die quantitative Verteilung zwischen CO_2, H_2CO_3, HCO_3' und $H^{\cdot}$ ist, ob also viel oder wenig H_2CO_3 zugegen ist, die Reaktion spielt sich zunächst lediglich zwischen

[1]) d. h. unter Vernachlässigung der zweiten Dissoziationsstufe der Kohlensäure sowie unter Nichtberücksichtigung der Hydroxyl-Ionen.

[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1882, **15**, 3003.

Wasserstoff-Ion und Magnesium ab, wobei ersteres in elementaren Wasserstoff, letzteres in Magnesium-Ion übergeht:

$$2\,H^{\cdot} + Mg = H_2 + Mg^{\cdot\cdot}$$

Hierbei wird Wasserstoff-Ion verbraucht und demnach das ursprüngliche Gleichgewicht gestört, zu dessen erneuter Herstellung Wasserstoff-Ion aus Kohlensäure abgespalten und, weiterhin, letztere aus Kohlendioxyd gebildet werden muß. Das Gleichgewicht verschiebt sich also im Sinne des Schemas

$$CO_2 \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow (HCO_3{}' + H^{\cdot})$$

Und da das neu gebildete Wasserstoff-Ion alsbald wieder mit Magnesium reagiert, setzt auch die Verschiebung immer aufs neue ein, bis schließlich praktisch alles CO_2 verbraucht ist. Der Versuch von Ballo beweist also in der Tat nichts für die alleinige oder auch nur vorwiegende Gegenwart der wahren Kohlensäure, sondern erweist nur qualitativ die Anwesenheit freien Wasserstoff-Ions in größerer Konzentration als der, die im reinen Wasser obwaltet. Damit sagt er uns aber nicht mehr als was wir viel einfacher auch aus der Tatsache ableiten können, daß wäßrige Kohlendioxydlösungen gegen Lackmus sauer reagieren.

So ließen also Ballos Versuche die Frage nach der Menge des in Kohlensäure übergegangenen Anteils des Kohlendioxyds völlig offen. Sie ist erst in neuester Zeit durch A. Thiel und R. Strohecker[1]) — und zwar in dem Ballos Meinung entgegengesetzten Sinne — entschieden worden. Bei Verfolgung des zeitlichen Ablaufs der Neutralisation wäßriger Kohlendioxydlösungen durch Basen ergab sich ihnen, daß in einer Lösung von 8,12 Millimol in 1 Liter Wasser bei 4° nur 0,67% der Gesamtkonzentration wirkliche Kohlensäure ist, und zwar ionisierte ($HCO_3{}' + H^{\cdot}$) und nicht ionisierte (H_2CO_3), während der ganze Rest von über 99% als Kohlendioxyd (CO_2) in der Lösung enthalten ist. Das darf berechtigterweise dahin verallgemeinert werden, daß bei allen in Mineralwässern vorkommenden Konzentrationen Kohlendioxyd fast vollständig in unverändertem Zustande (als CO_2) zugegen und nur zu einem verschwindenden Anteil zu Kohlensäure ($H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3{}' + H^{\cdot}$) hydratisiert ist. Mit Recht wird deshalb die gesamte Menge dieses Bestandteils bei der Darstellung der Mineralwasseranalysen auf CO_2 berechnet.

Die Löslichkeit der Gase in Wasser, insonderheit auch die des Kohlendioxyds, ist von mehreren Bedingungen abhängig. Sie ändert sich mit der Art und Menge der neben dem Gase in Lösung befindlichen Salze, ferner mit der Temperatur, und schließlich noch mit dem „Sättigungsdruck". Dabei ist wohl zu beachten, daß unter Sättigungsdruck nicht der Gesamtdruck zu verstehen ist, unter dem das Lösungsmittel steht, sondern nur der Anteil, der dem Gase zuzuschreiben ist, um dessen Lösungszustand es sich handelt: der sogenannte Teildruck. Wenn wir z. B. Wasser mit einem Gemenge von 9 Raumteilen Luft und 1 Raumteil Kohlendioxyd unter 10 Atmosphären Druck zusammenpressen, so wird — entsprechend der Zusammensetzung der Gasmischung — durch das Kohlendioxyd nur $^1/_{10}$ des Sättigungsdruckes ausgeübt; die Sättigung des Wassers damit erfolgt also, trotz des Gesamtdruckes von 10 Atmosphären, nur unter einem Teildruck von 1 Atmosphäre. Derartige Überlegungen sind zu beachten, wenn man über die Entstehung der Mineralquellen nachdenkt; nicht selten wird dabei irrigerweise der Sättigungsteildruck ohne weiteres als gleich mit dem hydrostatischen Druck der aufstehenden Wassersäule unterstellt.

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1914, 47, 945. — R. Strohecker, Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1916, 31, 121.

Wir geben zunächst eine Tafel der Löslichkeit des Kohlendioxyds in reinem Wasser und in Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentration bei einem Teildruck von 1 Atmosphäre, die wir auf Grund der von Chr. Bohr[1]) ermittelten Absorptionskoeffizienten berechnet haben.

Löslichkeit von Kohlendioxyd
in reinem Wasser und in Natriumchloridlösungen unter einem Kohlendioxyddruck von 1 Atmosphäre.

Temperatur (t°)	Reines Wasser		Wäßrige Natriumchloridlösung 65,25 g NaCl in 1 kg		Wäßrige Natriumchloridlösung 176,2 g NaCl in 1 kg	
	Gelöstes Kohlendioxyd in 1 Liter Wasser		Gelöstes Kohlendioxyd in 1 kg Lösungsmittel			
	ccm bei t° und 760 mm Druck	g	ccm bei t° und 760 mm Druck	g	ccm bei t° und 760 mm Druck	g
0	1713	3,39	1160	2,29	600	1,18
5	1450	2,81	988	1,92	530	1,03
10	1238	2,36	860	1,64	461	0,879
15	1076	2,01	755	1,41	413	0,774
20	942	1,74	676	1,24	373	0,687
25	829	1,50	604	1,09	340	0,615
30	739	1,31	544	0,968	313	0,558
35	669	1,17	492	0,861	288	0,505
40	609	1,05	450	0,775	267	0,460
45	559	0,946	408	0,692	243	0,411
50	517	0,862	376	0,627	225	0,376

Die Tafel zeigt, daß die Löslichkeit des Kohlendioxyds sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigender Salzkonzentration des Lösungsmittels stark abnimmt. Sie gibt aber in der zuletzt genannten Beziehung noch kein ausreichendes Bild über die Verhältnisse bei den Mineralquellen, weil sie lediglich einen einzigen gelösten Stoff — Natriumchlorid — berücksichtigt, und auch diesen nur in Konzentrationen, die erst denen recht starker Solquellen entsprechen. Die willkommene Ergänzung in dieser Beziehung findet man in den systematischen Untersuchungen J. Setschenows[2]) über die Absorption des Kohlendioxyds durch Salzlösungen.

Wir können aus dieser Arbeit nur das für unseren Gegenstand wichtige herausheben, versagen es uns also, die Ergebnisse der feinen Untersuchungen über chemische Wechselwirkungen zwischen Kohlendioxyd und gelöstem Salz wiederzugeben und beschränken uns auf das rein physikalische Phänomen der Absorption, d. h. der einfachen Löslichkeit. In Beziehung auf diese hat sich gezeigt, daß Kohlendioxyd allgemein in den Lösungen der Salze starker Säuren merklich weniger löslich ist, als in reinem Wasser, wie das für Natriumchloridlösungen ja auch unsere Tafel scharf kenntlich macht. Insbesondere für Natriumchloridlösungen läßt sich, durch eine von uns vorgenommene Umgestaltung einer von Setschenow auf S. 49 seiner Abhandlung entwickelten Formel, folgender Näherungs-Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten α (in Bunsens Sinne, wie er oben auf S. 309 definiert ist) bei 18,4° ableiten:

$$\alpha_{18,4^\circ} = 0{,}9259 - 0{,}00495\,c + 0{,}0000637\,c^2.$$

[1]) Wiedemanns Annalen der Physik 1899, 68, 504.

[2]) Mémoires de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg 1875 [7 sér.], 22, Nr. 6.

Hierin bedeutet c den Natriumchloridgehalt der Lösung, ausgedrückt in Grammen für je 1 Liter. Setzt man $c = 0$, so ergibt sich der Absorptionskoeffizient des reinen Wassers $\alpha_{18,0} = 0,8959$; setzt man $c = 15$ — d. h. etwa gleich dem Natriumchloridgehalt, oberhalb dessen man eine Mineralquelle zu den Solquellen rechnet —, so wird $\alpha_{18,c} = 0,8373$. Die Absorption ist also in solcher Lösung zwar merklich schwächer als in reinem Wasser, aber der Unterschied ist doch schließlich nicht allzu erheblich: die Verminderung beträgt nur 6,5% des Wertes für reines Wasser.

Sehr viel geringer noch ist der Einfluß der Salze schwacher Säuren; in ihren Lösungen — insbesondere in denen der Hydrokarbonate — ist die physikalische Absorption des Kohlendioxyds der im reinen Wasser praktisch gleich.

Unsere kurze Darstellung der Ergebnisse Setschenows führt zu dem Schluß, daß in allen Mineralwässern, unter deren Anionen Hydrokarbonat-Ion vorwaltet, sowie in allen übrigen, sofern deren Gesamtgehalt an gelösten festen Stoffen 15 g in 1 kg nicht wesentlich überschreitet, die Löslichkeit des Kohlendioxyds noch nicht erheblich von derjenigen in reinem Wasser verschieden ist. Die in der Tafel auf S. 312 mitgeteilten Werte für letzteres können demnach für die Mehrzahl der Mineralquellen mindestens als Maß der Größenordnung ihres Lösungsvermögens für Kohlendioxyd unter 1 Atmosphäre Teildruck dienen: ein Ergebnis, auf das wir sogleich im bestimmten Sinne zurückgreifen werden.

Von den drei Bedingungen, von denen die Löslichkeit des Kohlendioxyds im Mineralwasser abhängt: Temperatur, Mineralstoffgehalt und Sättigungsdruck, sind in der Tafel auf S. 312 und den an sie anschließenden Erörterungen nur die beiden ersten berücksichtigt; die dritte, der Druck, bleibt noch zu besprechen. Sein Einfluß kommt in einem für alle Gase geltenden Annäherungsgesetz, dem oben (S. 300) schon erwähnten Henry-Daltonschen Gesetz, zum Ausdruck, welches besagt, daß die Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten sich im geraden Verhältnis mit dem Teildruck verändert. Sind z. B. bei einem Teildruck von 1 Atmosphäre A ccm bzw. G Gramm des Gases in 1 Liter eines Lösungsmittels löslich, so beträgt die Löslichkeit unter einem Teildruck von P Atmosphären AP ccm bzw. GP Gramm in 1 Liter, falls die sonstigen Bedingungen — Temperatur und Beschaffenheit des Lösungsmittels — unverändert bleiben. Für die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser zeigen sich bei höheren Drucken starke Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit; bei 5 Atmosphären betragen sie aber erst etwa 5 Prozent[1]) und sind bei geringerem Druck noch kleiner. Innerhalb der bei Mineralquellen vorkommenden Grenzen kann demnach das Henry-Daltonsche Gesetz für Kohlendioxyd praktisch noch als ausreichend richtig gelten.

Die durch dasselbe festgelegte Beziehung gestattet im Einzelfall aus den Ergebnissen der chemischen Analyse eines Mineralwassers mit großer Annäherung den Sättigungsteildruck zu berechnen. Hat die Analyse einen Gehalt an freiem Kohlendioxyd von a ccm bzw. g Gramm in 1 Liter finden lassen, so muß nach dem oben gesagten

$$a = AP \text{ bzw. } g = GP,$$

und mithin

$$P = \frac{a}{A} = \frac{g}{G}$$

sein, d. h. der Sättigungsteildruck P (in Atmosphären) ist gleich dem Quotienten

[1]) S. von Wroblewski, Wiedemanns Annalen der Physik 1883, 18, 290. — S. de Khanikof und V. Louguinine, Annales de chimie et de physique 1867 [4 sér.], 11, 412.

aus dem Kohlendioxydgehalt des Mineralwassers und der für die betreffende Temperatur gültigen Löslichkeitsziffer. Für letztere darf man — wie soeben gezeigt — den für reines Wasser gültigen Wert, wie ihn z. B. unsere Tafel auf S. 312 enthält, einsetzen; für den Kohlendioxydgehalt kann man — da es sich doch nur um Bestimmung der Größenordnung handelt — statt des auf die Litereinheit bezogenen den, wie üblich, auf 1 kg des Mineralwassers bezogenen Analysenwert benutzen. In der folgenden Tafel, die gleichzeitig bestimmt ist, einen Überblick über die insbesondere in Säuerlingen beobachteten Mengen freien Kohlendioxyds zu geben, enthält der letzte Stab die Ergebnisse solcher Berechnungen. Die Quellen sind nach steigender Temperatur geordnet.

Kohlendioxydgehalt und Sättigungsteildruck einiger Mineralquellen.

	Temperatur °C	Gelöste feste Stoffe g in 1 kg	Freies Kohlendioxyd (CO_2) in 1 kg: ccm bei Quellentemperatur und 760 mm Druck	Freies Kohlendioxyd (CO_2) in 1 kg: g	Ungefährer Sättigungs-Teildruck Atmosphär.
Flinsberg, Oberbrunnen	7,0	0,47	1332	2,544	0,97
Petersthal, Sophienquelle	7,0	3,96	963,0	1,839	0,70
Marienbad, Kreuzbrunnen	7,6	10,21	1161	2,212	0,86
Preblau, Sauerling	7,8	4,51	1137	2,215	0,87
Liebwerda, Stahlquelle	8	0,61	833,6	1,623	0,64
Dorna-Watra, Arkadiusquelle	8,3	0,28	584,4	1,111	0,88
Petersthal, Petersquelle	8,5	3,46	1332	2,529	1,0
Griesbach, Antoniusquelle	8,7	3,10	1249	2,371	0,96
Klösterle, Stadtquelle	8,9	2,49	755,8	1,433	0,58
Liebwerda, Christiansquelle	9	0,68	1465	2,277	0,93
Johannisbrunn, Marienquelle	9,1	1,29	1773	3,364	1,4
Marienbad, Rudolfsquelle A	9,4	2,31	1085	2,054	0,85
Bad Homburg, Kaiserin Auguste-Viktoriaquelle	9,4	29,27	1142	2,181	0,91
Marienbad, Ambrosiusquelle	9,6	1,34	1213	2,294	0,96
Luhatschowitz, Luisenquelle	9,6	14,01	1730	3,268	1,4
Kissingen, Maxbrunnen	9,7	7,22	1386	2,664	1,1
Orb, Martinsquelle	9,8	14,14	1228	2,323	0,98
Lamscheid, Stahlbrunnen	10,0	1,16	1512	2,857	1,2
Kissingen, Rakoczy	10,0	8,66	1315	2,486	1,1
Rohitsch, Styriaquelle	10	8,70	1239	2,340	0,99
Franzensbad, Neuquelle	10,2	5,27	965,4	1,822	0,78
Birresborn, Lindenquelle	10,2	5,51	1353	2,555	1,1
Rohitsch, Tempelquelle	10,2	7,09	1202	2,293	0,98
Bilin, Quelle IV	10,2	7,31	1227	2,317	0,99
Bad Brückenau, Wernarzer Quelle	10,3	0,15	1186	2,239	0,96
Klösterle, Eugeniequelle	10,3	2,27	634,0	1,197	0,53
Krondorf, Sauerbrunnen	10,3	2,78	1466	2,768	1,2
Schwalheim, Schwalheimer Brunnen	10,3	3,16	1185	2,236	0,96
Pyrmont, Salinenquelle	10,3	10,02	906	1,706	0,73
Marienbad, Ferdinandsbrunnen	10,3	10,17	1682	3,179	1,4
Wildungen, Georg-Viktor-Quelle	10,4	1,08	1252	2,362	1,1
Franzensbad, Stephaniequelle	10,5	1,92	1248	2,353	1,0
Vilbel, Viktoria-Melita-Sprudel	10,5	2,07	2070	3,903	1,7

	Temperatur °C	Gelöste feste Stoffe g in 1 kg	Freies Kohlendioxyd (CO_2) in 1 kg ccm bei Quellentemperatur und 760 mm Druck	g	Ungefährer Sättigungs-Teildruck Atmosphär.
Kissingen, Pandur	10,5	8,66	1252	2,385	1,0
Bad Homburg, Elisabethbrunnen	10,6	11,22	1221	2,303	1,0
Bocklet, Stahlquelle	10,8	3,85	1258	2,391	1,0
Tönnisstein, Sprudel	10,8	6,27	1497	2,821	1,2
Fachingen, Königl. Fachingen	10,9	4,36	1245	2,365	1,0
Gießhübl, Ottoquelle	11	2,23	1429	2,717	1,2
Heilthal, Neue Quelle	11,5	1,63	1323	2,487	1,3
Wildungen, Helenenquelle	11,5	3,69	1358	2,551	1,3
Göppingen, Staufenbrunnen	11,5	6,02	829,4	1,561	0,89
Luhatschowitz, Vincenzquelle	11,8	9,41	762,1	1,431	0,64
Pyrmont, Hauptquelle	12,0	2,87	1277	2,396	1,3
Gießhübl, Franz Josefs Quelle	12,5	1,73	1329	2,495	1,3
Großkarben, Selzer Brunnen	13,4	4,65	1166	2,177	1,0
Kissingen, Luitpoldsprudel	13,7	5,64	1409	2,633	1,3
Gleichenberg, Emmaquelle	14,5	6,08	1014	1,886	0,92
Niederselters, Königl. Selters	16	4,69	1203	2,238	1,3
Bad Nauheim, Karlsbrunnen	17,2	7,81	1053	1,948	0,98
Gleichenberg, Konstantinquelle	17,2	7,34	1108	2,049	1,1
Kissingen, Runder Brunnen	18,4	16,92	942,9	1,745	0,95
Bad Nauheim, Ludwigsbrunnen	18,6	1,31	1152	2,113	1,2
Kissingen, Schönbornsprudel	19,2	14,39	815,3	1,504	0,84
Soden a. T., Major	19,7	17,73	781,9	1,428	0,81
Bad Nauheim, Kurbrunnen	20,1	18,02	1529	2,788	1,6
Soden a. T., Warmbrunnen	23,1	5,11	735,9	1,328	0,84
Rhens, Sprudel	23,2	4,05	1722	3,106	2,0
Soden a. T., Milchbrunnen	24	3,93	843,5	1,520	0,88
Oeynhausen, Quelle II	24,2	42,61	507	0,912	0,29
Salzig, Heilquelle	28	7,58	567,0	1,015	0,73
Ems, König-Wilhelm-Felsenquelle	29,9	3,79	781,6	1,244	1,0
Bad Nauheim, Großer Sprudel Nr. 7	29,9	24,96	2247	3,964	3,0
Soden a. T., Sprudel	32,0	17,80	551,1	0,9654	0,77
Oeynhausen, Quelle I	33,2	41,58	737	1,32	1,1
Neuenahr, Großer Sprudel	34,2	2,27	663,3	1,150	0,97
Bad Nauheim, Friedrich-Wilhelm-Sprudel Nr. 12	34,4	33,63	1865	3,311	2,8
Ems, Kränchen I	40,1	3,89	644,7	1,109	1,0
Vichy, Grande Grille	42	6,70	496,6	0,8494	0,84
Karlsbad, Marktbrunnen	45,7	6,32	450	0,7542	0,83
Karlsbad, Mühlbrunnen	48	6,59	409,5	0,6865	0,72
Ems, Neuquelle	50,0	3,89	445,4	0,7162	0,85
Karlsbad, Franz-Josefs-Quelle	63	6,45	291	0,5038	0,87
Wiesbaden, Kochbrunnen	65,7	8,29	196	0,269	0,48
Aachen, Schwertbadsprudel	70	4,40	157	0,244	0,41
Karlsbad, Sprudel	73,4	6,35	263,2	0,4581	0,68

In Beziehung auf die absoluten Kohlendioxydgehalte belehrt die Tafel, daß sie bei den kühlen Säuerlingen meistens zwischen 2 und 3 g in 1 kg liegen und daß bei den wärmeren (20–35°), wegen der geringeren Löslichkeit des Kohlendioxyds

bei höherer Temperatur, eine Neigung zu niedrigeren Werten deutlich wird. Bei Quellen von mehr als 40° Wärme bleibt das freie Kohlendioxyd nahezu ausnahmslos unter 1 g in 1 kg zurück; bei so hohen Wärmegraden ist die Erreichung eines Gehaltes, der das Wasser unter die Säuerlinge einzureihen erlaubte, praktisch so gut wie völlig ausgeschlossen.

Der Sättigungsteildruck für Kohlendioxyd ergibt sich, aus dem letzten Stabe der Tafel, im großen Durchschnitt zu etwa 1 Atmosphäre; wesentlich höhere Beträge, namentlich über 2 Atmosphären hinausgehende, sind nur selten festzustellen; der Höchstwert ist mit 3,0 Atmosphären erreicht. Der Kohlendioxydteildruck, unter dem die Säuerlinge stehen, ist also in dem Zustand, in dem sie am Quellenausfluß anlangen, bereits weitgehend — oft bis auf den gewöhnlichen atmosphärischen Druck herab — entspannt. Beachtet man, daß die Gasmischung, mit der die Säuerlinge im Lösungsgleichgewicht stehen, meistens aus nahezu reinem Kohlendioxyd besteht, so ergibt sich, daß auch der Gesamtgasdruck den Betrag von 1—2 Atmosphären nur selten übersteigt.

Dieses letzte Ergebnis stimmt außerordentlich gut mit dem überein, das wir auf S. 302 an der Hand der Beziehungen zwischen frei aufsteigendem und gelöstem Gas, d. h. auf völlig anderer Grundlage, gewonnen haben, dient also weitgehend zu seiner Bestätigung. Wie gut die Übereinstimmung ist, das lehre noch im besonderen das Beispiel des Kissinger Luitpoldsprudels. Für ihn hatten wir auf S. 302 den Wert k, d. h. den Gesamtgasdruck = 1,44 Atmosphären gefunden; das frei aufsteigende Gas besteht zu 915 Raum-Tausendstein aus Kohlendioxyd; mithin ist der Sättigungsteildruck des Kohlendioxyds 1,44 . 0,915 = 1,3 Atmosphären. Das ist genau derselbe Wert, den wir in der letzten Tafel (auf vorhergehender Seite) auch gewonnen haben.

So weitgehend entspannt nach den letzten Betrachtungen der Kohlendioxyd-Sättigungsdruck der ausfließenden Säuerlinge und der ihnen verwandten Quellen ist, so sehr übertrifft er doch noch immer den Kohlendioxydteildruck der atmosphärischen Luft. Dieser beträgt im Durchschnitt nur 0,0003 Atmosphären. Zweifellos erreicht er in der über dem Quellenspiegel eines Säuerlings ruhenden Luft ein erhebliches Vielfaches des Durchschnittsbetrages, aber auch dann noch ist der den Schoß der Erde verlassende Quell ihm gegenüber sehr merklich übersättigt. Damit hängt zusammen, daß aus derartigen Mineralquellen bei ihrem Austritt über Tage Anteile des gelösten Kohlendioxyds zu entweichen beginnen, und daß solche Wässer, gar in offenen Gefäßen der gewöhnlichen Luft ausgesetzt, in verstärktem Maße Kohlendioxyd verlieren. Die physikalischen Grundlagen solcher Vorgänge hat Chr. Bohr[1] näher untersucht, indem er die sogenannten Evasionskoeffizienten ermittelte.

Bohr versteht unter dem Evasionskoeffizienten β diejenige Anzahl ccm Kohlendioxyd (gemessen bei 0° und 760 mm Druck), welche in 1 Minute durch 1 qcm Oberfläche eine gegen eine kohlendioxydfreie Atmosphäre angrenzende Lösung verlassen, deren „Kohlendioxyd-Dichtigkeit" = 1, d. h. deren Kohlendioxydgehalt 1 ccm von 0° und 760 mm Druck in 1 ccm Flüssigkeit ist. Bei einer Dichtigkeit ς entweichen dann in der Minute durch jeden qcm der Oberfläche $\beta\varsigma$ ccm Kohlendioxyd. Wir geben im folgenden die Evasionskoeffizienten β für rein wäßrige, sowie für natriumchloridhaltige Lösungen bei verschiedenen Temperaturen, gemäß den Feststellungen von Bohr, wieder.

[1] Wiedemanns Annalen der Physik 1899, 68, 500.

Evasionskoeffizienten β
des Kohlendioxyds aus seinen Lösungen in Wasser und in Natriumchloridlösungen.

Temperatur t°	Reines Wasser	Natriumchloridlösung 65,22 g NaCl in 1 kg	Natriumchloridlösung 176,2 g NaCl in 1 kg
0	0,077	0,065	0,057
5	0,096	0,084	0,068
10	0,115	0,101	0,079
20	0,153	0,140	0,100
30	0,191	0,177	0,122
40	0,230	0,215	0,142

Diese Zahlen zeigen zunächst, daß der Evasionskoeffizient mit der Temperatur wächst, d. h. daß das freie Kohlendioxyd aus warmen Flüssigkeiten in viel erheblicherem Maße entweicht als aus kühlen, und sie lehren weiter, daß die Evasion auch von dem Salzgehalt abhängt. Doch sind die Unterschiede zwischen reinem Wasser und der ersten Natriumchloridlösung noch so gering, daß man auf die meisten Mineralwässer mit praktisch ausreichender Annäherung die am reinen Wasser ermittelten Koeffizienten anwenden kann.

Die jeweilige Kohlendioxydkonzentration einer ursprünglich übersättigten Lösung hängt natürlich außer vom Evasionskoeffizienten auch von der abgelaufenen Zeit ab. Diese Bedingungsgrößen sind durch eine Exponentialfunktion von folgender Gestalt miteinander verknüpft:

$$C_\vartheta = C_a \left(1 - \frac{o\beta}{v}\right)^\vartheta$$

Hierin bedeutet C_a die Anfangs-Kohlendioxydkonzentration, C_ϑ die Konzentration nach der (in Minuten gemessenen) Zeit ϑ, o die freie Oberfläche in qcm und v die Raummenge der Lösung in ccm, und endlich β den Evasionskoeffizienten für die herrschende Temperatur. Für die meisten Fälle läßt sich die Formel wesentlich vereinfachen. Ist nämlich der Querschnitt des Flüssigkeitsgefäßes in allen Höhenlagen praktisch gleich der Flüssigkeitsoberfläche — wie z. B. in Badewannen, Trinkgläsern[1] —, und bezeichnet man die Flüssigkeitshöhe (gemessen in cm) mit h, so ist $v = oh$, und unsere Formel wird dann

$$C_\vartheta = C_a \left(1 - \frac{\beta}{h}\right)^\vartheta$$

Die Formel läßt erkennen, daß in Gefäßen von der erwähnten Beschaffenheit das Konzentrationsgefälle beim Stehen an der Luft, d. h. der relative, in Prozenten der Anfangskonzentration ausgedrückte Rückgang der Kohlendioxydkonzentration nur von der Temperatur, von der verflossenen Zeit und von der Höhe der Flüssigkeitsschicht abhängt, gleichgültig, wie die Form des Gefäßes im einzelnen ist, wie groß die Flüssigkeitsmenge und wie groß die absolute Anfangskonzentration war. Das heißt: die Zeit, in der der Kohlendioxydgehalt bei gleicher Temperatur und gleicher Höhe der Flüssigkeitsschicht auf die Hälfte, bzw. ein Drittel, bzw. ein Viertel usw. seines Betrages sinkt, ist unabhängig davon, ob

[1] Nicht aber in Spitzkelchen.

er von vornherein sehr groß oder sehr klein war. Im einzelnen ist die Evasion um so geringer je höher die Schichthöhe (h) der Flüssigkeit ist und je kleiner der verflossene Zeitraum (ϑ) ist.

Diese Beziehungen treten an dem auf Grund der Formel entworfenen Schaubild (Figur 72) hervor, das das Konzentrationsgefälle in einer 45 cm hoch gefüllten Badewanne (bei 35°), sowie in einem voll (7 cm hoch) und halbvoll (3,5 cm hoch) gefüllten Trinkglase bei 15° darstellt. Es belehrt uns, daß z. B. im letzten Falle die Konzentration in 5 Minuten von 1,00 auf 0,83, d. h. auf 83% der Anfangskonzentration sinkt, in 50 Minuten auf 15% und in 100 Minuten auf 2%. Ferner zeigt es, wie mit zunehmender Flüssigkeitshöhe das Konzentrationsgefälle geringer wird, wie also aus einer vollen Badewanne das Kohlendioxyd viel langsamer entweicht als aus einem vollen Trinkglase, und aus diesem wieder langsamer als aus einem halbgefüllten.

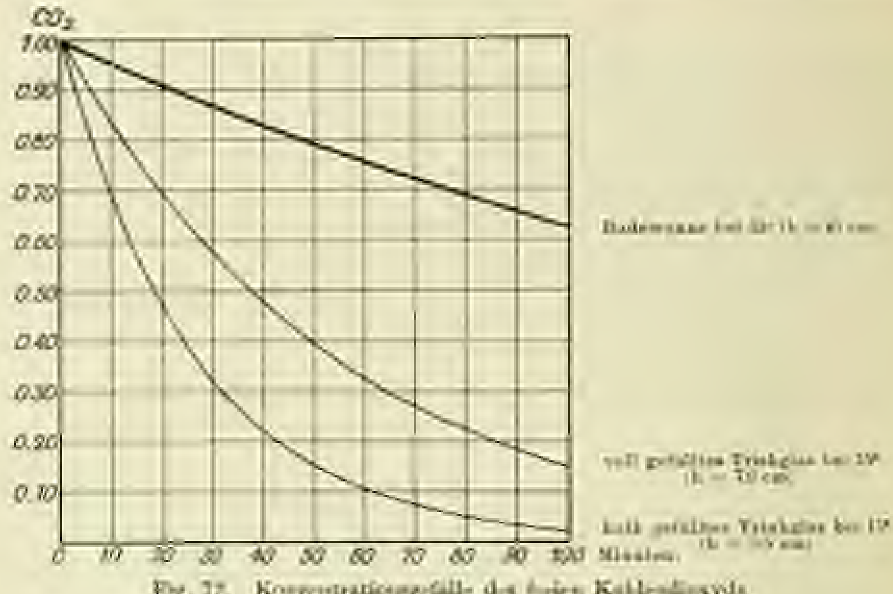


Fig. 72. Konzentrationsgefälle des freien Kohlendioxyds beim Stehen seiner Lösungen an der Luft.

Die vorstehenden — in diesem Zusammenhange neuen — theoretischen Entwicklungen lassen sich auf eine Reihe praktisch wichtiger balneologischer Fragen anwenden. Vor deren Besprechung müssen wir aber noch darauf hinweisen, daß die Vorgänge in Wirklichkeit sich nicht in der idealen Einfachheit abspielen, die die Theorie voraussetzt. Diese unterstellt, daß die Evasion sich gegen eine kohlendioxydfreie Atmosphäre vollzieht, während in Wahrheit das evadierende Kohlendioxyd sich der Luft über dem Flüssigkeitsspiegel mitteilt, deren Teildruck über 0 hinaushebt und damit die Evasion verlangsamt. Ferner läßt die Theorie etwaige Temperaturveränderungen während der Evasionszeit außer acht; Temperaturzunahme wirkt aber erhöhend, Temperaturabnahme erniedrigend. Und endlich kann die Theorie den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit des die Lösung enthaltenden Gefäßes nicht berücksichtigen; tatsächlich beeinflußt die größere oder geringere Rauheit der Gefäßwände die Gasentbindung merklich, weil allgemein die Gegenwart von rauhen Körpern, die im Verhältnis zu ihrer Masse große Oberfläche be-

sitzen — wie auch Sand oder Glaspulver —, die Abscheidung gelöster Gase befördert. Man darf demnach von den auf Grund unserer Formel errechneten Beziehungen nicht erwarten, daß sie ein völlig genaues Bild der Wirklichkeit gewähren; sie gestatten nur die Größenordnung der Vorgänge abzuschätzen, erfüllen aber diese Aufgabe mit sehr großer Annäherung, wie sich gleich ergeben wird.

Praktisch wichtig ist die Kenntnis der Evasion bei den sogenannten „Kohlensäurebädern" oder „Sprudelbädern", Bädern, die bekanntlich bereitet werden, indem man das Wasser von Säuerlingen unter möglichster Schonung ihres Kohlendioxydgehaltes, erforderlichenfalls unter Erwärmung, den Badewannen zuführt, oder die man auch durch künstliche Kohlendioxydzufuhr zu von Haus aus kohlendioxydarmen Wässern herzustellen versucht. Bei ihnen kommt es dem Arzt unter Umständen sehr auf die Dosierung des Kohlendioxyds an[1]) und er will deshalb auch wissen, in welchem Betrage Änderungen desselben während der Dauer des Bades zu gewärtigen sind. Zu dieser Frage lagen bis vor kurzem nur ganz vereinzelte Untersuchungen[2]) vor; erst neuerdings ist sie in umfassenden planvollen Arbeiten von R. von der Heide[3]) ihrer Lösung zugeführt worden. In der folgenden Tafel stellen wir nach seinen Versuchsergebnissen die Verluste an freiem Kohlendioxyd zusammen, die fertig zugerichtete Bäder von 35° binnen 30 Minuten erfahren. Die Zahlen bedeuten Prozente der ursprünglich im fertigen Bade vorhandenen Menge.

Rückgang des Kohlendioxydgehaltes in fertig zugerüsteten Kohlensäurebädern.

	Kohlendioxydgehalt des Badewassers nach 30 Minuten in Prozenten der im fertig zugerichteten Bad enthaltenen Menge
Bad Ems, Versuch Ia	87,1
Alt Heide, Versuch Ib	85,1
Bad Nauheim, Versuch I, 1	81,0
desgl. Versuch I, 3	85,5
desgl. Versuch I, 4	92,9
Bad Kissingen, Versuch II, 3	89,6
desgl. Versuch II, 4	87,1
Bad Wildungen, Versuch III, 1	90,5
desgl. Versuch III, 2	89,2
desgl. Versuch III, 3	86,4
desgl. Versuch III, 4	88,4

Der theoretische Wert für den Rückgang ergibt sich aus unserer Formel, bzw. aus dem Schaubild (Figur 72), für eine bis zu 45 cm Flüssigkeitshöhe gefüllte Badewanne bei 35° zu 86,9% in 30 Minuten. Mit ihm stimmen die beobachteten Werte

[1]) Man denke z. B. an die Abstufungen, die in Bad Nauheim vom kohlendioxydarmen Thermalbad bis zum kohlendioxydreichsten Sprudelstrombad, oder in Bad Kissingen oder Bad Salzuflen in den dortigen Sprudelbädern mit Beziehung auf die Dosierung des Kohlendioxydgehaltes dargeboten werden.

[2]) Vgl. z. B. J. J. Scherer, Liebigs Annalen der Chemie 1856, 99, 277.

[3]) Zeitschrift für Balneologie 1910/11, 3, 441; Veröffentlichungen der Zentralstelle für Balneologie 1914, 2, 118.

hinsichtlich der Größenordnung recht gut überein, namentlich wenn man berücksichtigt, daß die Evasion wegen des Kohlendioxydgehaltes der auflagernden Luft, den von der Heide zu etwa 10–20 und mehr Raum-Tausendsteln ermittelte[1], leicht etwas hinter der theoretischen zurückbleibt. Weitere Abweichungen erklären sich daraus, daß von der Heide die Wasserhöhe in der Wanne nicht mitteilt, daß also der einem häufigen Durchschnitt entsprechende und deshalb der theoretischen Berechnung hier zugrunde gelegte Wert h = 45 cm für die Vergleichung vielleicht nicht streng genug zutrifft. Endlich kommen auch die Einflüsse des Materials in Betracht; aber gerade in dieser Beziehung läßt der hier erwiesene Übereinstimmungsgrad zwischen Theorie und Erfahrung schließen, daß die durch sie bedingten Abweichungen nicht grundstürzend sind. Das gilt ferner für den Einfluß des Badenden auf die Zusammensetzung des Bades, gewissermaßen auch ein Materialeinfluß, dessen Unerheblichkeit die Versuche erweisen. Wir dürfen demnach in von der Heides Versuchen eine ausreichende Bestätigung der hier entwickelten Theorie erblicken.

Bei den Kohlensäurebädern handelt es sich nicht nur um den eben an der Hand der physikalischen Lehren und des Versuchs erörterten Gasverlust, den sie nach beendigter Zurüstung, d. h. während der Entkleidungsdauer des Badenden und während der Benutzung erfahren; ihm geht noch ein anderer voraus, der schon während der Herrichtung des Bades eintritt. Er setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: aus der Evasion während des Einlaufens des Badewassers und aus mechanischen Einflüssen, zu denen u. a. diejenigen etwaiger Erwärmungsvorrichtungen zählen.

Die Evasion des Kohlendioxyds aus dem in die Wanne einlaufenden Wasser ist meistens stärker als die nach beendigter Füllung in einem gleichen Zeitraum erfolgende, weil sie durch den niedrigen Flüssigkeitsstand während der ersten Zeitabschnitte des Einlaufens merklich gefördert wird und erst mit höherem Ansteigen des Wasserspiegels stetig abnimmt. Daraus folgt für die Praxis, daß die Gasverluste beim Herrichten des Bades um so geringer sein müssen, je schneller die niedrigen Wasserstände überwunden werden, d. h. je schneller man das Wasser einströmen läßt. Deshalb muß auch eine kleinere Wanne, in der der Wasserspiegel schneller steigt, für vorteilhafter gelten als eine große. Sind auch in letzterer wegen der reichlicheren Wasserfüllung größere absolute Kohlendioxydmengen zugegen, so wird dagegen in ersteren, wegen der geringeren Evasion beim Füllen, die höhere Kohlendioxydkonzentration herrschen, auf die es allein ankommen dürfte. Und schließlich ergibt sich aus diesem Zusammenhange, daß der hohe Gasgehalt der bekannten Sprudelstrombäder Nauheimer Systems — bei denen Mineralwasser während der ganzen Dauer des Bades die Wanne durchfließt — nicht nur auf die ständige Erneuerung des Wassers, sondern wesentlich auch auf die Verdrängung des zuerst eingelaufenen, gasarm gewordenen zurückzuführen ist.

Der Betrag der geschilderten Evasion beim Füllen der Wanne ist mit Hilfe unserer Formel berechenbar, wenn man sich die gesamte Einlaufzeit in kleine Zeitabschnitte zerlegt denkt, und die Formel auf jeden einzelnen derselben anwendet. Als Ergebnis einer solchen Berechnung findet man, daß bei 35° bei einer Einlaufzeit von 10 Minuten und einer schließlich erreichten Wasserhöhe von 45 cm der Kohlendioxydgehalt des Wassers in der Wanne um 5,5% geringer sein müßte als der des eingespeisten Wassers.

[1] Unter besonderen Verhältnissen fand von der Heide die Luft über dem Bade sehr viel reicher an Kohlendioxyd; in solchen Fällen sind Maßregeln zum Schutze des Badenden — Abfächeln der Wasseroberfläche oder kurzes Niederrieseln einer Brause — erforderlich.

Mit diesem theoretischen Ergebnis stehen die Erfahrungen der Praxis in schlechtem Einklang. Zwar Vanselow[1]) bemißt den Gas-Verlust bei der Bereitung der Kohlensäurebäder auf 8—12%, was noch einigermaßen stimmen würde, aber R. von der Heide fand bei seinen Analysen in acht Versuchen diesen Verlust im Mittel zu 32%, mit Ausnahme eines Falles (2,7%), schwankend von 27,2—48,7%. Das weite Zurückbleiben der Theorie hinter der Erfahrung zwingt notwendig zu dem Schluß, daß andere Einflüsse neben der Evasion den Gasverlust erheblich steigern, d. h. daß den mechanischen Einflüssen eine unerwartet große Bedeutung zukommt.

Welcher Art diese sind, das übersehen wir zurzeit im wesentlichen erst qualitativ; um auch den quantitativen Anteil eines jeden einzelnen Faktors abzuschätzen, dazu bedarf es einer noch größeren Zahl in solcher Richtung angestellter Versuche als die, über die wir heute verfügen. Doch darf man immerhin sagen, daß in erster Linie Bewegung des Wassers besonders schädlich ist. Sie bringt eine relative Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche mit sich, erhöht also, wie die Theorie lehrt, die Evasion. Vanselow beobachtete Kohlendioxydverluste von 17% als Folge des Herumfahrens mit dem Thermometer im Badewasser. Vor allem ist schon beim Wasserzulauf unnütze Bewegung zu vermeiden; das Wasser soll auf dem Boden der Wanne eintreten und die Ausflußöffnung soll so gestaltet sein, daß es langsam und gleichmäßig aufsteigt; alles Wallen und Brodeln oder gar ein wasserfallartiges Niederfallen des Wassers ist zu vermeiden. Zu den Folgen der Bewegung gesellen sich dann diejenigen ungünstiger Oberflächenbeschaffenheit, d. h. rauher Wannenwände oder unzweckmäßiger Wannengestalt, z. B. scharfe Kanten und einspringende Winkel. Auch die Wirkung des Anwärmens des Badewassers wird im wesentlichen auf Ungunst der Oberfläche hinauskommen, bedingt durch Gestalt und Material der Heizkörper. Die Temperaturerhöhung als solche ist von verhältnismäßig geringer Bedeutung; die durch sie verminderte Löslichkeit des Gases kommt in der Zunahme des Evasionskoeffizienten β mit steigender Temperatur zum Ausdruck, aber um desswillen nähme die Evasion des Kohlendioxyds beim Einlassen eines Bades unter gleichzeitiger Erwärmung des Wassers von 10° nur um etwa 2—3% zu.

Eine weitere praktisch balneologische Angelegenheit, bei der die Evasion in Betracht kommt, ist die Entgasung gewisser Säuerlinge bei der Trinkkur, die zuweilen erfolgt, um unbehagliche Empfindungen oder ernstere Störungen bei dem Trinkenden hintanzuhalten. Ein Blick auf das Schaubild (Figur 72) lehrt, daß von einem auch minutenlang ausgedehnten Stehenlassen des Wassers in gefüllten Gläsern kein erheblicher Erfolg zu erwarten ist; noch weniger wird ein Stehenlassen in geöffneten Flaschen nützen, weil ihre Form — kleine freie Oberfläche bei großem Rauminhalt — der Evasion sehr ungünstig ist. Versuche von E. Pflanz[2]) bestätigen das: 1 Liter Marienbader Waldquelle von 10,5° in offener Flasche bei Zimmertemperatur von 16° ruhig stehend, hatte nach Ablauf einer Stunde noch 84% des ursprünglichen Kohlendioxydgehaltes. Auch Anwärmen bringt keinen größeren Erfolg: 250 g Marienbader Ambrosiusbrunnen wurden 3 Minuten in einem Wasserbad von 60° gehalten, die Temperatur des Mineralwassers stieg dabei von 12° auf 28°, der Kohlendioxydgehalt betrug noch 91% des ursprünglichen[3]). Umrühren hatte gleichfalls

[1]) Bericht über die Hauptversammlung des Vereins der Kurorte usw. 1906 in Kissingen S. 73.
[2]) Balneologische Zeitung 1907, 18, wissenschaftlich-technischer Teil, S. 1.
[3]) Das Ergebnis erweist zugleich die oben behauptete geringe Bedeutung der Temperaturerhöhung als solcher für die Evasion bei der Bereitung von Bädern, bei denen sie, wegen der größeren Flüssigkeitsfläche noch kleiner ist als in diesem Versuch.

geringen Erfolg, dagegen brachte die Verbindung von Anwärmen mit 10 Sekunden langem Umrühren einen Abfall des Kohlendioxydgehaltes auf 75% der Anfangsmenge mit sich. Ähnliche Ergebnisse hatte zuvor K. Kißkalt[1]) an künstlichen Tafelwässern erhalten. Beim Öffnen der Flaschen und beim Einschenken entwich sehr viel Kohlendioxyd, was sich leicht erklärt, wenn man erwägt, daß die fadenförmige Gestalt des ausfließenden Wasserstrahls im Verhältnis zur Raumerfüllung eine sehr große Oberfläche darbietet[2]); beim Stehen im Glase und beim Umrühren war die Größenordnung des Gasverlustes die gleiche wie bei Pflanz. Eine wirksame Entgasung ist also mittels der erwähnten Hilfsmittel nicht zu erzielen. Nach Pflanz läßt sie sich bequem mittels Durchblasens von Luft durch das im Trinkbecher enthaltene Mineralwasser erreichen, was mit Hilfe der üblichen Trinkröhrchen geschehen kann, wie sie sonst besonders beim Trinken von Eisenwässern zur Schonung der Zähne gebraucht werden. J. Glax[3]) empfiehlt das Absaugen des Gases mit Hilfe eines durch Einspritzkondensation erzeugten luftleeren Raumes.

Eine letzte Anwendung soll schließlich die hier entwickelte Theorie der Evasion auf die Erklärung des verschiedenen Verhaltens natürlicher und künstlicher Säuerlinge beim Stehen an der Luft (S. 309) finden. Unter sonst gleichen Bedingungen, so erkannten wir, ist in einer bestimmten Zeit der Kohlendioxydgehalt stets auf ein und denselben Bruchteil der Anfangskonzentration abgesunken. Je höher die letztere ist, um so größer ist natürlich die absolute Menge, die diesem Bruchteil entspricht; d. h. aus einer Lösung entweichen um so größere absolute Mengen, je höher der Teildruck ist, unter dem sie von Haus aus gesättigt war. Die folgende Tafel enthält Zahlenangaben hierüber; sie beziehen sich auf 15° und auf den Inhalt eines halbgefüllten Trinkglases, d. h. auf 100 ccm Lösung und auf eine Flüssigkeitshöhe von 3,5 cm. Der Anfangsgehalt dieser 100 ccm war bei einem

Evasion des gelösten Kohlendioxyds bei verschiedenem Sättigungszustande.

Abgelaufene Zeit in Minuten	Bei einem Anfangssättigungsteildruck von			
	1 Atm	2 Atm	3 Atm	4 Atm
	entweichen aus einem halbgefüllten Trinkglase bei 15°: Kubikzentimeter Kohlendioxyd			
1	4,1	8,2	12,4	16,5
2	8,1	16,1	24,2	32,3
3	11,9	23,8	35,6	47,5
4	15,5	31,1	46,6	62,2
5	19,1	38,1	57,2	76,1
6	22,5	44,9	67,4	89,8
7	25,7	51,4	77,1	102,8
8	28,8	57,7	86,5	115,4
9	31,9	63,7	95,6	127,4
10	34,8	69,5	104,3	139,0

[1]) Hygienische Rundschau 1908, 18, 817.

[2]) Aus dem gleichen Grunde bewirkt auch das wiederholte Umgießen des Wassers aus einem Trinkgefäß in ein anderes eine erhebliche Entgasung.

[3]) Balneologische Zeitung 1907, 18, wissenschaftlich-technischer Teil, S. 17.

Sättigungsteildruck von 1 Atmosphäre bei 15° 107,6 ccm, bei einem Teildruck von 2, 3 bzw. 4 Atmosphären das doppelte, dreifache bzw. vierfache hiervon.

Die Beziehung dieser Feststellungen zu unserer Frage ergibt sich aus der Verschiedenheit des Sättigungsteildruckes natürlicher und künstlicher Wässer. Bei ersteren hatten wir ihn auf S. 316 im großen Durchschnitt zu etwa 1 Atmosphäre erkannt, bei letzteren ist er wesentlich größer. Für sogenannte „Kurbrunnen“ wird er im Mittel zu etwa 2,5 Atmosphären gewählt oder auf höchstens 3 Atmosphären gesteigert; nur bei Wässern mit mehr als 7,5—10 g Salzen in 1 kg begnügt man sich mit 2 Atmosphären. Bei künstlichen Luxus- oder Erfrischungswässern ist in der Regel ein noch höherer Druck erforderlich, der für zum glasweisen Ausschank bestimmte größere Gefäße 5—6, für Syphons 4—5 Atmosphären, für Flaschenfüllungen 3—3,5, höchstens 4 Atmosphären beträgt.[1] Diesen höheren Drucken entspricht die absolute Zunahme der Evasion, die die letzte Tafel zahlenmäßig ausdrückt, und man erkennt mit ihrer Hilfe, daß das stärkere Aufschäumen der künstlichen Erzeugnisse ausreichend durch die größere Menge Gas erklärt ist, die in der Zeiteinheit abgegeben wird.

Erfahrungen R. von der Heides[2] an bestimmten Arten künstlicher Kohlensäurebäder, die den sonst gemachten Erfahrungen zunächst zu widersprechen scheinen, dienen bei näherer Prüfung zur weiteren Bestätigung dieser Erklärung. Er fand bei gewissen künstlichen Bädern, daß sie das Gas „zum mindesten ebenso gut als die natürlichen fest“ halten. Aber diese Bäder enthielten nur 1,4 g freies Kohlendioxyd in 1 Liter; ihr Sättigungsdruck war also auch nicht größer als der der natürlichen. Ihr Gasverlust betrug bei 33° binnen 30 Minuten 14% der Anfangskonzentration; das ist die Menge, die die Theorie voraussieht und die auch bei natürlichen Bädern beobachtet ist (S. 319).

So lassen sich die Verschiedenheiten im Verhalten natürlicher und künstlicher Säuerlinge in einfacher Weise physikalisch erklären, und es bedarf nicht jener Lehre von einem verschiedenen Bindungszustande des Kohlendioxyds, die wir zuvor schon aus allgemeinen theoretischen Gründen zurückgewiesen hatten. Ihr hatte übrigens bereits G. Struve[3] einen starken experimentellen Gegengrund entgegengestellt, als er nachwies, daß in natürlichem Selterswasser nach 24stündigem, d. h. nach völligem[4] Abstehen nur ein ebenso verschwindend kleiner Rest freien Kohlendioxyds zurückgeblieben war, wie in künstlichem Selterswasser bei einem völlig gleich ausgeführten Gegenversuch: ein Ergebnis, das die Annahme einer festeren Bindung bei dem Naturerzeugnis widerlegte.

Schwefelwasserstoff. Auf die Anwesenheit gelösten freien Schwefelwasserstoffs kann nur in solchen Mineralwässern gerechnet werden, die gegen Phenolphtalein sauer reagieren. Neben ihm findet sich nahezu ausnahmslos auch freies Kohlendioxyd, und die relativen Mengen beider Bestandteile stehen dann in den quantitativen Beziehungen, die durch die Gesetze des Gleichgewichtes zwischen beiden Stoffen samt ihren Ionen festgelegt sind, die wir auf S. 281 auseinandergesetzt haben. Nur wo Karbonat-Ion und Hydrokarbonat-Ion vollständig fehlen, kann Schwefelwasserstoff vorkommen, ohne zugleich von Kohlendioxyd begleitet zu sein.

[1] F. Stohmann, Muspratt-Stohmanns enzyklopädisches Handbuch der technischen Chemie, 4. Aufl., 1896, 5, 1302, 1362.

[2] Veröffentlichungen der Zentralstelle für Balneologie 1914, 2, 170.

[3] Annalen der Struveschen Brunnenanstalten 1842, 2, 56.

[4] Binnen 24 Stunden ist die Evasion praktisch bis zu Null fortgeschritten.

Beispiele hierfür bieten die Elisabethquelle und die Szapáryquelle zu Herkulesbad-Mehadia, deren von Lengyel[1]) im Jahre 1886 ausgeführte Analysen wir zur Kennzeichnung solch immerhin ungewöhnlicher Beschaffenheit hier wiedergeben.

Analysen zweier kohlendioxydfreier erdmuriatischer Schwefelwasserstoffquellen zu Herkulesbad.

	Elisabethquelle		Szapáryquelle	
	g in 1 kg	Milli-Val-Prozente[2])	g in 1 kg	Milli-Val-Prozente[2])
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,0689	1,7	0,0832	1,9
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	1,291	58,8	1,466	57,6
Lithium-Ion ($Li^{\cdot}$)	0,0008	0,1	0,0023	0,24
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,7775	38,7	0,8739	39,5
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0,0167	0,38	0,0238	0,49
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,0037	0,31	0,0041	0,31
		100,0		100,0
Chlor-Ion (Cl')	3,409	98,3	3,862	98,5
Brom-Ion (Br')	0,0073	0,09	0,0093	0,11
Jod-Ion (J')	0,0021	0,02	0,0025	0,02
Thiosulfat-Ion (S_2O_3'')	0,0159	0,28	0,0334	0,57
Hydrosulfid-Ion (HS')	0,0433	1,3	0,0283	0,77
	5,794	100,0	6,391	100,0
m-Kieselsäure (H_2SiO_3)	0,0765		0,0779	
	5,871		6,469	
Schwefelwasserstoff (H_2S)	0,0107, entspr. 8,3 ccm	bei 54,2°	0,0112, entspr. 8,6 ccm	bei 48°
	5,882		6,480	
Temperatur	54,2°		48°	

Die absolute Menge des im gelösten Zustande in den Schwefelwasserstoffquellen sich findenden Schwefelwasserstoffs ist immer gering. Wir verzichten auf die Wiedergabe ausführlicher Zahlentafeln, da die oben (S. 283) mitgeteilten über den Gesamtschwefelgehalt ausreichend auch über die Größenordnung der Konzentration der hier besprochenen Verbindungsform des Schwefels unterrichten. Sie lassen erkennen, daß ein Gehalt von etwa 0,05 g Gesamtschwefel in 1 kg schon zu den hohen gehört, daß also, da hierin auch Hydrosulfid-Ion und Thiosulfat-Ion einbegriffen sind, dieser Wert für Schwefelwasserstoff allein bereits die Bedeutung eines Grenzwertes besitzt, der nur selten überschritten wird. Er entspricht, in Raummaß übertragen, etwa 35 ccm bei mittlerer Temperatur und 760 mm Druck.

Die Schwefelwasserstoffgehalte der Mineralquellen sind also außerordentlich viel kleiner als die Kohlendioxydmengen, die in zahlreichen Wassern vorkommen: eine Erscheinung, die zunächst um so auffallender ist, als Schwefelwasserstoff in Wasser wesentlich leichter löslich ist als Kohlendioxyd. Wir geben folgende Tafel seiner Löslichkeit, die sich auf Ermittlungen von Fauser[3]) aufbaut.

[1]) Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn 1892, 9, 331.
[2]) Vgl. S. 199.
[3]) Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn 1888, 6, 154.

Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser bei einem Teildruck von 1 Atmosphäre.

Temperatur t°	Gelöster Schwefelwasserstoff in 1 Liter Wasser	
	ccm bei t° und 760 mm Druck	g
0	4686	7,206
10	3649	5,413
15	3224	4,699
20	2868	4,109

Die Löslichkeit wächst, entsprechend dem Henry-Daltonschen Gesetz, bei höherem Teildruck in geradem Verhältnis mit diesem an; in Salzlösungen[1]) ist sie geringer als in reinem Wasser.

In derselben Weise, wie das oben (S. 313) beim Kohlendioxyd gezeigt wurde, ist auch beim Schwefelwasserstoff der Quotient aus der in einer Mineralquelle vorkommenden Gasmenge durch die für die betreffende Temperatur gültige Löslichkeitsziffer (der vorstehenden Tafel) ein Maß für den Sättigungsteildruck. So ergibt sich für ihn, gemäß dem eben angegebenen gewöhnlichen Höchstgehalt von etwa 35 ccm in 1 kg, der Betrag von etwa 0,01 Atmosphäre als Grenzwert, der nur sehr selten überschritten ist. Der niedrige Sättigungsteildruck muß sich natürlich auch im Schwefelwasserstoffgehalt der aus den schwefelwasserstoffhaltigen Quellen frei aufsteigenden Gase widerspiegeln, weil sie mit den gelösten in der Regel im Sättigungsgleichgewicht stehen (S. 302). In der Tat sind auch sie arm an dem besprochenen Bestandteil; meistens bestehen sie in der Hauptsache aus Stickstoff; ihr Schwefelwasserstoffgehalt befindet sich in der Regel nur auf einige Raum-Tausendstel und erstreckt sich nur selten bis auf Prozente. Und da, wie wir zuvor allgemein zeigten, der Gesamtsättigungsdruck der Mineralquellen an ihrem Ausfluß etwa 1—2 Atmosphären beträgt, so entsprechen die genannten Gehaltsbruchteile einem Teildruck von einigen Tausendsteln bis zu einigen Hundertstel Atmosphären; d. h. die Zusammensetzung der frei aufsteigenden Gase führt auf genau die gleiche Größenordnung des Schwefelwasserstoffteildrucks, den wir soeben aus dem Gehalt der Quellen an gelöstem Gas ableiteten.

Vereinzelt wird auch über schwefelwasserstoffreichere Gase berichtet; insbesondere sollen die frei aufsteigenden der Grecoquelle zu Contursi (Salerno), einer 34° warmen erdig-muriatischen Schwefelwasserstofftherme, nach A. Piutti und E. Comanducci[2]) in je 1000 ccm 954,3 ccm Schwefelwasserstoff neben nur 15,7 ccm Kohlendioxyd enthalten, also fast völlig reiner Schwefelwasserstoff sein. Diese Angaben sind aber unvereinbar mit anderen, von den gleichen Verfassern mitgeteilten Ergebnissen, denen zufolge 1 kg des Mineralwassers an gelösten Gasen enthalten soll:

	Gramm	ccm bei 34° und 760 mm Druck
Kohlendioxyd (CO_2)	0,5704	325,4
Schwefelwasserstoff (H_2S)	0,0241	17,6
Stickstoff (N_2)	0,2458	220,8
Sauerstoff (O_2)	0,0203	16,0

[1]) W. H. Mc. Lauchlan, Zeitschrift für physikalische Chemie 1903, **44**, 600.

[2]) Chemisches Zentralblatt 1907, **78**, II, 1442.

Hier klafft nicht nur ein, auch durch Unvollständigkeit des Sättigungsgleichgewichtes kaum mehr erklärlicher Widerspruch gegen die Abhängigkeitsbeziehungen zwischen freien und gelösten Gasen; es ist überdies ein Gehalt von 220,8 ccm gelöstem Stickstoff völlig unvereinbar mit dessen Löslichkeitseigenschaften. Wir glaubten deshalb, daß die Analyse, zum mindesten an der von uns eingesehenen Stelle, unrichtig wiedergegeben ist, und daß sie bis auf weiteres nicht als Beweis für das Vorkommen so hochprozentigen Schwefelwasserstoffes als frei aufsteigendes Quellengas herangezogen werden darf.

Die geringe absolute Konzentration der Schwefelwasserstoffquellen — und wohl auch die der Schwefelquellen im engeren Sinne — an Schwefelverbindungen kann entweder davon herrühren, daß die Natur ihnen nur schwefelwasserstoffarme Gase zur Auflösung darzubieten vermag oder davon, daß ihr Schwefelwasserstoffgehalt erst in ihrem eigenen Schoße zusammen mit dem der freien Gase als Folge chemischer Reaktionen verhältnismäßig geringen Umfanges entsteht. Damit führen unsere Betrachtungen jener weitverbreiteten Lehre eine neue Stütze zu, nach der die Schwefelverbindungen der Schwefelquellen nicht ursprüngliche Bestandteile sind, sondern sekundäre, durch Reduktionsvorgänge aus Sulfat-Ion gebildete. Andererseits finden sich unter den vulkanischen Gasaushauchungen, den Fumarolen, nicht selten schwefelwasserstoffhaltige, und ihr Gehalt an dem genannten Gase ist dann meist von so geringer Größenordnung, daß sie beim Zusammentreffen mit Wasser ihm die Beschaffenheit der Schwefelquellen verleihen könnten. Vereinzelt wurden auch schwefelwasserstoffreiche Fumarolen beobachtet. So fand R. Bunsen[1]) in den Gasausbrüchen von Reykjavik (Island) bis 157 Raumtausendstel Schwefelwasserstoff, ferner in einem Gase, das mittels eines künstlich erzeugten Dampfstrahls aus dem dampfenden Schlammboden eines großen Fumarolenfeldes bei Reykjavik gezogen war, 241,2 Raumtausendstel; H. Gorceix[2]) ermittelte in den 100° heißen Fumarolen der Sporadeninsel Nisyros bis 770 Raum-Tausendstel.

Zu dem Schwefelwasserstoffgehalt der Mineralquellen steht die Bildung gewisser Absätze aus ihnen in Beziehung, die gleich der der Ocker auf Oxydationsvorgänge zurückzuführen ist. In wäßriger Lösung wird nämlich Schwefelwasserstoff allmählich durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, und zwar vorwiegend unter Bildung von Wasser und elementarem Schwefel, welch letzterer sich in Gestalt von Schwefelmilch abscheidet:

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + S_2.$$

Die Oxydation ergreift im Laufe der Zeit auch das neben dem Schwefelwasserstoff vorhandene Hydrosulfid-Ion, nachdem es zuvor zur Wiederherstellung des durch fortschreitenden Zerfall des Schwefelwasserstoffs gestörten anfänglichen Gleichgewichts mit Kohlendioxyd in Schwefelwasserstoff übergegangen war.

Als Folgeerscheinung solcher Vorgänge findet sich gediegener Schwefel in feinster Verteilung als Ausscheidung in den Quellenbecken und Quellenleitungen der Schwefelwasserstoffquellen. Nach R. Fresenius[3]) enthielt der geringe weiße schlammige Niederschlag, der sich im Becken der Weilbacher Schwefelquelle abscheidet, im bei 100° getrockneten Zustande 89,7 % Schwefel und organische Stoffe; beim Erhitzen an der Luft verbrennt der den Hauptbestandteil bildende Schwefel mit Flamme. Auch die oben (S. 297) mitgeteilte Analyse des „Barégin"-Absatzes

[1]) Poggendorffs Annalen der Physik 1851, 83, 246.
[2]) Annales de chimie et de physique 1874 (5 sér.), 2, 330.
[3]) Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogtum Nassau 1856, 11, 176.

von Luchon wies einen Gehalt an freiem Schwefel von 36,61% auf, und endlich teilen wir als letztes Beispiel den Befund G. Massols[1]) an dem graugelblichen, pulverigen, weichen Absatz der Quellen von Uriage mit. Der Absatz enthält im lufttrockenen Zustande:

Schwefel	56,4 %
Aschenbestandteile	35,94%
Organische Stoffe	6,44%
Feuchtigkeit	1,22%
	100,0 %

Der Schwefel gehörte fast vollständig den in Schwefelkohlenstoff löslichen Abarten an.

Entsprechende Oxydationsvorgänge vollziehen sich natürlich auch beim Einlassen eines Schwefelwassers in eine Badewanne. Beim Herrichten und während des Gebrauches eines Schwefelbades ist demnach in höherem Maße noch als bei den Kohlensäurebädern auf einen Gehaltrückgang zu rechnen, weil bei ihm die Wirkung solcher Oxydation zu den Folgen der Evasion hinzukommt, welch letztere sich qualitativ nach den gleichen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten vollzieht wie die des Kohlendioxyds, nur daß in quantitativer Beziehung die Evasionskoeffizienten β andere Werte aufweisen.[2]) Bei sehr unvollkommenen Einrichtungen kann deshalb der Gehalt an titrierbarem Schwefel bis herunter auf rund 9% der ursprünglich im Mineralwasser vorhandenen Menge sinken, wie z. B. R. Fresenius[3]) einmal in einem bestimmten Falle feststellte.

Auch das auf Flaschen abgefüllte Schwefelwasser muß die geschilderten Veränderungen erleiden, falls gelöste Luft oder Luft in Gestalt eines unter dem Stopfen befindlichen Gaspolsters darauf einwirkt. Versandwässer werden deshalb häufig nach kurzem Lagern bereits wesentliche Anteile ihres Schwefelwasserstoffgehaltes eingebüßt haben, sogar dann, wenn bei der Abfüllung die Luft zuvor durch Kohlendioxyd aus den Flaschen verdrängt wurde. Nach Erfahrungen von R. Fresenius kann übrigens ein derartiges Wasser bei noch längerer Lagerung wieder an Schwefelwasserstoffgehalt zunehmen infolge Neubildung durch Reduktion von Sulfat-Ion durch organische Stoffe.

Anders geartete Oxydationsvorgänge als die eben beschriebenen, spielen sich zuweilen da ab, wo das Schwefelwasser, wie in Duscheräumen oder in Inhalatorien, in Form freier Verstäubung der Luft dargeboten wird, wo also die Sauerstoffwirkung über eine große Angriffsfläche verfügt.

Ein Teil des Schwefelwasserstoffs scheint unverändert aus dem verstäubten Wasser in die Raumluft überzutreten: im Inhalationsraum von La Saxe fand man z. B. 120 ccm Schwefelwasserstoff in 1 cbm Luft[4]), in dem Duscheraum „zur Hölle" zu Aix-les-Bains 15—22 ccm in 1 cbm.[5]) Aber vor langer Zeit schon hatte andererseits J. B. Dumas[6]) gerade von den Duscheräumen zu Aix-les-Bains berichtet, daß deren Kalksteinwände sich aufblähten und mit Gipskristallen bedeckten, daß ferner keine ehernen Türschlösser verwendet werden konnten, weil sie sich sehr rasch in Ferri-

1) Bulletin de la société chimique de France 1909 [4 sér.] 5, 904.
2) Versuche von E. Ph. Perman (Journal of the chemical society 1895, 67, 868) lassen schließen, daß die Evasion des Schwefelwasserstoffs größer ist als die des Kohlendioxyds.
3) Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogtum Nassau 1856, 11, 171.
4) A. und F. Cecchetelli, Chemisches Zentralblatt 1914, 85, I, 99.
5) E. Jacquot und E. Willm, Les eaux minérales de la France 1894, S. 284.
6) Annales de chimie et de physique 1846 [3 sér.] 18, 503.

sulfat umwandelten. Die Türen mußten mit kupfernen Angeln und Riegeln versehen werden, die zwar besser hielten, aber auf die Dauer auch in Kupfersulfat übergingen. Endlich zeigte sich noch, daß die Leinenvorhänge, die die dortigen Piszinen in einzelne Abteilungen trennten, sich mit freier Schwefelsäure durchtränkten, so daß sie binnen weniger Wochen zerstört waren und schließlich von selbst oder bei der leisesten Berührung zerfielen. Offenbar handelte es sich bei allen diesen Einwirkungen um eine durch den außerordentlich feinen Verteilungszustand bedingte Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure.

Ganz anders waren die Veränderungen, die Y. Schwartz[1]) in einem Inhalationsraum zu Bad Nenndorf wahrnahm. Dort wird das Wasser der Trinkquelle und der Gewölbequelle in den der Einatmungskur dienenden Räumen in vielgestaltigen Springbrunnen zerstäubt. Bei den Versuchen von Schwartz gab es hierbei für je 1 Liter im Durchschnitt 26,5 ccm Schwefelwasserstoff (bei 15° und 760 mm Druck gemessen) an die Raumluft ab, so daß bei der Menge des verstäubten Wassers und den Abmessungen des Raumes ein verhältnismäßig hoher Schwefelwasserstoffgehalt zu erwarten war. Diesen Erwartungen entsprach zwar die starke Dunkelfärbung, die die Luft an Bleiessigpapier erteilte, nicht aber ihr Geruch, der nichts mit dem des Schwefelwasserstoffes gemein hatte, noch auch das Fehlen jeglicher Giftwirkungen auf eingebrachte Tiere. Dazu kamen auffallende Ergebnisse bei der quantitativen Schwefelwasserstoff-Bestimmung. Beim Durchleiten der Luft durch eine salzsaure Lösung von Arsentrioxyd wurden in zwei Versuchen Niederschläge von Arsensulfid erhalten, die nur 31 bzw. 43 ccm Schwefelwasserstoff in 1 cbm Luft entsprachen, während anderseits maßanalytische Bestimmungen mittels Jod auf 156 bzw. 160 ccm und schließlich eine kolorimetrische mittels Bleipapier auf etwa 260 ccm Schwefelwasserstoff in 1 cbm Luft schließen ließen. Derartige Unterschiede sind mit der Annahme unvereinbar, daß die in der Luft enthaltene Schwefelverbindung reiner Schwefelwasserstoff sei, sie entsprechen aber dem Verhalten der Thioschwefelsäure ($H_2S_2O_4$), deren Gegenwart dann auch noch durch einige weitere Versuche bestätigt wurde. Schwartz hält es auf Grund seiner Untersuchungen für zweifellos, daß die genannte Säure durch Oxydation aus dem Schwefelwasserstoff entstanden und daß sie die wesentliche Schwefelverbindung der Nenndorfer Inhalationsgase ist. Legt man die angeführten Analysenergebnisse nunmehr im Sinne dieses Ergebnisses aus, so ergibt sich aus ihnen der Gehalt der Raumluft an Thioschwefelsäure gleich einer Menge, die 0,9 g Schwefel für je 1 cbm entspricht. Diese Zahl bedeutet nur einen Annäherungswert, der überdies nicht allgemein gültig ist, weil die Zusammensetzung einer Inhalatoriumsluft je nach der Wirkungsdauer des Springbrunnens und je nach dem Öffnungszustande der Fenster und Türen wechselt.

Kohlenoxysulfid (COS) ist ein zuerst von K. von Than, später auch von anderen, dargestelltes leicht brennbares Gas von hohem spezifischem Gewicht (2,105). Angezündet, verbrennt es mit schön blauer, nicht stark leuchtender Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. Sein Geruch ist dem des Kohlendioxyds nicht unähnlich; er erinnert im übrigen zugleich an den aromatischen Geruch der Harze und gewissermaßen an Schwefelwasserstoff, ist aber nicht unangenehm. Die frisch bereitete wäßrige Lösung des Gases schmeckt entschieden süß; unmittelbar darauf stellt sich aber ein prickelnder eigentümlicher Schwefelgeschmack ein, der zugleich an Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd erinnert. Nach einigen Stunden nimmt

[1]) Archiv der Pharmazie 1888, **226**, 761.

die wäßrige Lösung, infolge der Zersetzung des Kohlenoxysulfids durch das Wasser

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S$$

einen starken Schwefelwasserstoffgeruch an.

K. von Than[1]) schreibt diesem Gase eine größere Verbreitung in der Natur, insbesondere auch in Mineralquellen zu. Nach seinen Erfahrungen kann er „beinahe bestimmt behaupten", daß das Gas in dem Wasser der 62,5° warmen Thermalquelle zu Harkány im Baranyaer Komitat enthalten ist. Mit dem Wasser jener Quelle strömt soviel brennbares Gas aus, daß es an der Oberfläche des Wassers unmittelbar angezündet werden kann, worauf es dann einige Zeit weiterbrennt. Der Geruch ist der beschriebene des Kohlenoxysulfids, und nach von Than scheint das Wasser außer diesem Gase keine andere Schwefelverbindung zu enthalten. Auch in der kalten Schwefelquelle zu Parád scheint es vorzukommen. Beide Wasser zeigen an der Quelle noch nicht den entschiedenen Schwefelwasserstoffgeruch, den sie einige Stunden nach dem Schöpfen so bestimmt annehmen. In späteren Veröffentlichungen macht K. von Than[2]) quantitative Angaben; in der Harkányer Therme fand er 0,0241 g, in der Schwefeltherme der Budapester Margareteninsel 0,0046 g Kohlenoxysulfid in 1 kg auf; für Parád Csevicze hingegen gibt er an dieser Stelle — allerdings auf Grund einer älteren, aus dem Jahre 1860 stammenden Analyse von Felletár — nur einen Schwefelwasserstoffgehalt, aber kein Kohlenoxysulfid an.

Y. Schwartz[3]) fand in dem Wasser der Nenndorfer Schwefelquelle kein Kohlenoxysulfid auf. Dagegen hat neuerdings L. Dede[4]) in dem Quellengase eines Säuerlings, sowie im Gase einer demselben benachbarten Kohlendioxyd-Mofette, einen schwefelhaltigen Bestandteil nachgewiesen, den er auf Grund der feststellbaren Eigenschaften wohl mit Recht als Kohlenoxysulfid ansieht. Seine Menge betrug in dem Quellengase 0,0019 Gewichtprozent, in dem Mofettengase 0,0029 Gewichtprozent, entsprechend 0,014 bzw. 0,021 Raumtausendstel. Jener natürliche Säuerling, und ebenso ein mit Hilfe des Mofettengases bereitetes künstliches Mineralwasser, nimmt nach Abfüllen und längerem Flaschenlager Schwefelwasserstoffgeruch an, und Dede machte glaubhaft, daß diese Erscheinung nicht auf eine Reduktion vorhandenen Sulfat-Ions durch die organischen Stoffe der Flaschenkorke, wie man in ähnlichen Fällen meistens annimmt, sondern — ebenso wie bei den zuvor erwähnten ungarischen Mineralwässern — auf die Zerlegung des Kohlenoxysulfides zurückzuführen ist. Er vermutet, daß sie ganz allgemein auch sonst die Ursache der so oft zu beobachtenden Schwefelwasserstoffbildung in aufbewahrtem Mineralwasser sei.

Im übrigen verleiht Dede der Meinung Ausdruck, die baldige Umsetzung des Kohlenoxysulfids und damit sein Verschwinden aus dem Mineralwasser vermöchte zu erklären, weshalb gewisse Wässer nach dem Versand und nach kurzer Lagerzeit ihre physiologische Wirkung einbüßen. Eine solche Lehre bedürfte zu ihrer Stütze des bisher noch so gut wie vollständig fehlenden Nachweises, daß dem Kohlenoxysulfid überhaupt spezifische Wirkungen, und insbesondere die für den Einzelfall in Betracht kommenden, zustehen. Hierauf weist Dede auch selbst hin, und er empfiehlt die pharmakologische Erforschung des Kohlenoxysulfids. In dieser Beziehung

[1]) Liebigs Annalen der Chemie 1867, 5. Supplementband, 243.

[2]) Tschermaks Mineralogische und petrographische Mitteilungen 1890, N. F. 11, 535 und 547.

[3]) Archiv der Pharmacie 1888, 226, 763.

[4]) Chemiker-Zeitung 1914, 38, 1073.

liegen nur Angaben von C. Schwalbe vor, der auf Grund einiger weniger Tierversuche das Kohlenoxysulfid als Blutgift bezeichnete.[1])

Stickstoff. Schon bald nach der Entdeckung des Stickstoffs durch D. Rutherford (1772), J. Priestley und K. W. Scheele (1774), die ihn als „mephytische", „phlogistizierte", bzw. „verdorbene Luft" aus atmosphärischer Luft abgeschieden hatten, und noch bevor ihm A. L. Lavoisier (1787) den Namen „Azote" beigelegt hatte, von dem unser deutsches „Stickstoff" nachmals abgeleitet wurde, hatte man seine Beziehungen zu Mineralquellen aufgefunden. 1784 erkannte ihn Pearson als den Hauptbestandteil der frei aufsteigenden Gase der Thermalquelle von Buxton und er bestimmte den Gehalt der Quelle an gelöstem Stickstoff zu $^1/_{64}$ ihrer eigenen Raumerfüllung, also zu etwa 16 ccm in 1 l: Ergebnisse, die durch spätere Analysen (vgl. S. 301) bestätigt wurden. Nächstdem fand ihn Garnet auch in der Schwefelquelle von Harrogate und in der Therme von Bath auf[2]), und seitdem ist er noch in vielen anderen Mineralquellen nachgewiesen worden. Er ist in ihnen, wie die nächsten Seiten zeigen werden, von Argon und den übrigen Edelgasen begleitet, also von Stoffen, die erst in neuester Zeit (1894) als ständige Trabanten des Luftstickstoffes entdeckt wurden[3]), auf die also die Analytiker zuvor noch kein Augenmerk lenken konnten. Alle bis auf die jüngste Gegenwart gemachten analytischen Angaben über Stickstoffgehalte schließen deshalb den Gehalt an Argon und sonstigen Edelgasen mit ein: eine Tatsache, deren man sich bei ihrem Gebrauch erinnern muß. Im Mittel enthalten 100 Raumteile „atmosphärischen" Stickstoffs etwa 1,19 Raumteile Argon[4]) und verschwindend kleine Mengen Krypton, Neon und Xenon. Für den „Stickstoff" der frei aufsteigenden Quellengase wird man im allgemeinen einen Argongehalt von eben dieser Größenordnung vermuten dürfen; für den im Quellwasser gelösten „Stickstoff" ergibt sich daraus, daß der Absorptionskoeffizient des Argons in Wasser etwa 2,45mal so groß ist wie der des Stickstoffs, und gemäß den auf S. 300 entwickelten Gesetzmäßigkeiten, der Argongehalt schätzungsweise zu 2,9 Raumprozent. Derartige Schätzungen können und sollen natürlich die wirkliche analytische Bestimmung nicht ersetzen, aber sie sind geeignet, in den Fällen, in denen sie noch fehlt — d. h. bei den meisten derzeit vorliegenden Mineralwasseranalysen —, etwaige Angaben über den „Stickstoff"gehalt wenigstens annähernd auf den wirklichen Wert zurückzuführen. Vor allem belehren sie uns darüber, daß der wahre Stickstoffgehalt keinesfalls wesentlich verschieden von jenem ist, den wir in den bisherigen Analysen angeführt finden. Wir haben im folgenden keine derartigen Korrekturen angebracht; wo hier von „Stickstoff" ohne besondere Einschränkung die Rede ist, gelten also immer die Edelgase als mit eingeschlossen.

Stickstoff spielt in den Mineralquellen in erster Linie eine Rolle als Bestandteil der frei aufsteigenden Gase. In ihnen ist er fast regelmäßig in quantitativ bestimmbaren Mengen anzutreffen, in vielen — nur nicht in den Quellengasen der Säuerlinge, in denen naturgemäß Kohlendioxyd der vorwaltende Bestandteil ist (S. 902) — sogar als vorwiegender Anteil. Wir führen zunächst Beispiele solcher stickstoffreichen frei aufsteigenden Quellengase aller in Betracht kommender Abarten der Mineralquellen an:

[1]) Vgl. H. Langbein, Chemiker-Zeitung 1914, 38, 1123.

[2]) Einen Teil dieser geschichtlichen Angaben fanden wir bei J. Anglada, Annales de chimie et de physique 1821 (2 sér.), 18, 114.

[3]) J. W. S. Rayleigh und W. Ramsay, The chemical news 1894, 70, 87.

[4]) Th. Schloesing d. J., Comptes rendus de l'académie des sciences 1895, 121, 525, 604.

	1000 ccm der frei aufsteigenden Gase enthalten ccm Stickstoff
Akratothermen:	
Badenweiler	938,1
Gastein, Grabenbäckerquelle	942,8
Buxton	986,1
Warmbrunn, Ludwigsquelle I	993,4
Alkalisch-salinische Therme:	
Bertrich	922,5
Kochsalzquellen:	
Dürkheim, Maxquelle	843
Gandersheim, Roswithaquelle	845
Inselbad-Paderborn, Badequelle	891,8
Ottilienquelle	910,9
Dürrheim, Bohrschacht	924,6
Sodental, Albertquelle	931,3
Sophienquelle	958,2
warme sulfatische Bitterquellen:	
Lippspringe, Arminiusquelle	869,5
Weißenburg (Schweiz)	877
Bath	919
muriatisch-salinische Bitterquelle:	
Grenzach, Emilienquelle	994,8
Übergangsglied zu den echten Bitterquellen:	
Mergentheim, Karlsquelle	738,3
Schwefelquellen:	
Aachen, Kornelsbadhauptquelle	816,8
Baden bei Wien, Ursprungquelle	970,4

Dem hohen Stickstoffgehalt derartiger Quellengase hat man in einzelnen Fällen besondere medizinische Bedeutung beigemessen, indem man Heilerfolge bei chronischen Lungen- und Nervenkrankheiten in Inhalatorien, denen solche Gase zugeführt werden, mit der durch die Zufuhr bedingten relativen Verarmung der Atemluft an Sauerstoff in Verbindung brachte.[1] Ja, man hat wegen solcher vermeintlichen therapeutischen Wirkung des Stickstoffs manche Quellen geradezu als Stickstoffquellen (Lippspringe, Inselbad-Paderborn) oder Stickstoffthermen (Mondorf, Weißenburg) bezeichnet. E. von Meyer[2] prüfte durch Untersuchungen im Inselbade bei Paderborn, ob jene Annahme über die Veränderung der Atemluft durch nachweisliche chemische Tatsachen gerechtfertigt ist. Die frei ausströmenden Gase der Quellen enthielten, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer älteren Untersuchung von L. Carius, in je 1000 ccm

	Ottilienquelle	Badequelle
Kohlendioxyd (CO_2)	15,5 ccm	39,3 ccm
Stickstoff (N_2)	909,9	880,8
Sauerstoff (O_2)	73,6	72,9

Das Wasser der Quellen rieselte in dem etwa 17 Kubikmeter fassenden Inhalationsraum über eine in der Mitte desselben aufgeführte Gradierwand, um derart seine Gase abzugeben. Die Analysen der Inhalationsluft zeigen folgende Werte,

[1] J. K. Mörling, Schmidts Jahrbücher der gesamten Medizin 1849. **61**, 349; 1859. **102**, 331.

[2] Journal für praktische Chemie 1873 [N. F.], **6**, 300; **7**, 181.

Analysen der Luft im Inhalatorium zu Inselbad-Paderborn.

Zeit der Probenahme, vom Beginn des Versuchs an gerechnet	20 Min.	23 Min.	40 Min.	44 Min.	56 Min.	60 Min.	70 Min.
Stelle der Probenahme, bzw. Entfernung derselben von der Gradierwand	2 m	0,9 m	2 m	0,9 m	2 m	0,9 m	ganz nahe der Gradierwand
	1000 ccm Luft enthalten ccm:						
Kohlendioxyd (CO_2)	1,2	3,8	Spur	0,7	0,4	4,4	10,6
Stickstoff (N_2) . .	787,8	788,1	791,5	791,2	792,1	788,4	785,2
Sauerstoff (O_2) . .	211,0	208,1	208,5	208,1	207,5	207,2	204,2

Als wesentliche Veränderung der Zusammensetzung der Luft ergibt sich nur eine Steigerung des Kohlendioxydgehaltes über die normal vorkommende Menge hinaus. Sie ist besonders stark in der Nähe der Gradierwand. Im übrigen ist die relative Zusammensetzung des Gasgemenges nur unwesentlich beeinflußt, wie die folgende Tafel über den Sauerstoffgehalt der Luft nach Abzug des Kohlendioxydes erkennen läßt.

Zeit der Probenahme vom Beginn des Versuches an gerechnet	1000 ccm kohlendioxydfreier Luft enthalten ccm Sauerstoff		
	ganz nahe der Gradierwand	0,9 m von der Gradierwand	2 m von der Gradierwand
20 Minuten	—	—	211,2
23	—	208,9	—
40	—	—	208,5
44	—	208,2	—
56	—	—	208,3
60	—	208,1	—
70	206,4	—	—

Die Verminderung des relativen Sauerstoffgehaltes gegenüber dem Normalgehalt der Luft (209,0 ccm in 1000 ccm) ist so außerordentlich gering, daß ihr irgend eine praktische Bedeutung nicht zugestanden werden kann; ein Ergebnis, das nicht weiter erstaunlich ist, wenn man berücksichtigt, daß die Menge der Quellengase, die an das 17 cbm große Inhalatorium von dem Rieselwasser abgegeben werden konnten, nur sehr gering ist. Sie betrug während der Versuchsdauer etwa 500 Liter.

Etwas größer war die Veränderung in der Beschaffenheit der Luft bei einer älteren, zu E. von Meyers Zeiten verlassenen Art des Betriebes im Inselbad-Inhalatorium, bei der man nicht nur das Wasser der Quellen über die Gradierwand rieseln ließ, sondern überdies alles frei aus den Quellen aufsteigende Gas dem Einatmungsraum zuleitete. Bei solcher Einrichtung hatte L. Carius[1]) an der Stelle des Raumes,

[1]) Liebigs Annalen der Chemie 1866, **137**, 115.

an der sich die Kranken während der Inhalation aufhalten, in 1000 ccm Luft gefunden:

Kohlendioxyd (CO_2)	7,9 ccm
Stickstoff (N_2)	790,3 "
Sauerstoff (O_2)	199,7 "

Das entspricht einem Verhältnis von Stickstoff (einschließlich Argon) zu Sauerstoff wie 798,9 : 201,1.

Erweist sich sonach, zum mindesten nach den Ergebnissen E. von Meyers, die Zurückführung der — im übrigen natürlich unbestrittenen — Wirkung der bezeichneten Inhalationskuren auf den Stickstoffgehalt der Quellengase kaum als berechtigt, so gilt das erst recht für den Versuch, dem Stickstoffgehalt, wie mehrfach geschehen ist, eine Bedeutung für die Trinkkur beizumessen. Beim Trinken eines Mineralwassers kann nur der gelöste Stickstoff in Frage kommen. Schon oben (S. 302) haben wir gezeigt, daß seine Menge, wegen der geringen Löslichkeit in Wasser[1], auch bei hohem Stickstoffgehalt der frei aufsteigenden Quellengase, nur unerheblich sein kann, und diese theoretische Voraussage ist durch zahlreiche Analysenergebnisse bestätigt. Wir begnügen uns, den Gehalt der sogenannten „Stickstoffquellen" an gelöstem Stickstoff hier anzuführen:

	1 kg Mineralwasser enthält	
Inselbad-Paderborn, Ottilienquelle	28,3 ccm	bei 17,6°
Badequelle	26,9	18,3°
Lippspringe, Kurbrunnen	16,8	18,[illegible]°
Mondorf, Altquelle	14,7	24,8°
Weißenburg	12,0	26°

Die Menge des gelösten Stickstoffes in solchen, wie auch in allen anderen Mineralquellen, ist also — worauf L. Grünhut[2] schon früher hinwies — nur von der Größenordnung, die der Löslichkeit des Stickstoffes unter dem Teildruck der atmosphärischen Luft entspricht. Das rührt daher, daß der Stickstoffsättigungsdruck der Mineralquellen von diesem Teildruck der Luft nicht wesentlich verschieden ist. Ersterer beträgt, gemäß unseren Ausführungen über den Gesamtsättigungsdruck auf S. 301, bei Sättigungsgleichgewicht des Mineralwassers auch mit sehr stickstoffreichen Gasen nur selten mehr als 1 Atmosphäre, letzterer — entsprechend dem mittleren Stickstoffgehalt (einschließlich Argon) der Luft von 790,7 Raumtausendteln — 0,79 Atmosphären. Die Aufnahmefähigkeit eines der Luft ausgesetzten Oberflächenwassers für Stickstoff ist demnach in der Regel nur im Verhältnis 0,79 : 1 geringer, als der Gehalt der aus der Tiefe aufgestiegenen Quellen sein kann. In der Tat enthält reines Wasser, das, in Berührung mit Luft, sich mit dieser sättigt, bei 10° bzw. 20° rund 15,5 ccm bzw. 13 ccm Stickstoff in 1 Liter.

In diesen Mengen ist denn auch Stickstoff als Bestandteil der gemeinen Wässer wirklich aufgefunden worden. Als Beweis geben wir die Ergebnisse von Stickstoffbestimmungen hier wieder, die H. St.-Claire Deville[3] an gewöhnlichen Trinkwässern angestellt hat:

[1] Angaben über dieselbe siehe bei L. W. Winkler, Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn 1892, 9, 208. — Chr. Bohr und J. Bock, Wiedemanns Annalen der Physik 1891, 44, 324.

[2] Zeitschrift für Balneologie 1911/12, 4, 438.

[3] Annales de chimie et de physique 1848 [3 sér.], 23, 42.

	1 Liter Wasser enthält Stickstoff: ccm bei 0° und 760 mm
Flußwasser:	
Garonne	7,9
Seine	12,0
Rhein	13,9
Rhone	18,5
Doubs	18,2
Quellwasser:	
Mouillère (Besançon)	15,4
Billecul (Besançon)	10,1
Arcier (Besançon)	15,3
Bregille (Besançon)	14,2
Saron (Dijon)	16,7
Arcueil (Paris)	12,7
Brunnenwasser von Besançon:	
Grand' Rue, 42	17,1
Rue de la Préfecture, 21	13,7
À la Faculté des Sciences	20,2

Diese Analysenergebnisse bestätigen, ganz so, wie es die vorangestellten theoretischen Erwägungen erwarten ließen, daß der Gehalt der Mineralquellen, einschließlich der der sogenannten „Stickstoffquellen", an gelöstem Stickstoff dem der gemeinen Wässer in der Größenordnung gleicht, und daß er folglich zur Erklärung etwa beobachteter spezifischer Wirkungen schlechterdings nicht herangezogen werden kann.

Bei Erwägungen über den Ursprung des Stickstoffs der Mineralquellen neigte man sich häufig der Anschauung zu, daß in ihm lediglich Reste von atmosphärischer Luft zu erblicken seien, die verhältnismäßig nahe der Erdoberfläche aufgenommen wurde und alsbald ihren Sauerstoffgehalt zur Oxydation anderer Bestandteile des Mineralwassers hergegeben und somit eingebüßt habe. J. Anglada[1] glaubte, daß insbesondere in den Schwefelquellen die zur Stickstoffanreicherung in den Gasen führende Oxydation teilweise den Schwefelwasserstoff betroffen, zum anderen Teil die Bildung von „Barégin" (vgl. S. 297) bedingt haben könne. Nach ihm sind deshalb Schwefelquellen, deren frei aufsteigende Gase mehr oder minder reiner Stickstoff sind, von Haus aus viel reicher an Schwefelwasserstoff gewesen, als sie es jetzt in ihrem, vermeintlich durch Oxydation veränderten Zustande sind; er spricht in diesem Sinne geradezu von „entarteten" Schwefelquellen. Ja, diese „Entartung" kann nach ihm bis zur vollständigen Oxydation des Schwefelwasserstoffs fortschreiten, so daß das Wasser den Charakter eines Schwefelwassers völlig einbüßt. Er hält es für möglich, in solchen Fällen durch Tieferlegen der Fassung der von ihm vermuteten Einwirkung der Luft zuvorzukommen, und „entartete" Quellen mit dem vollen Betrage ihres ursprünglichen Schwefelwasserstoffgehaltes gewinnen zu können. Schließlich ging Anglada so weit, auch die Säuerlinge in den Kreis solcher Betrachtungen einzubeziehen. Derselbe Einfluß der atmosphärischen Luft, der sich bei den Schwefelquellen durch die Gegenwart des Stickstoffs und die Zerstörung des Schwefelwasserstoffs offenbart, sollte bei ihnen zur Bildung des Kohlendioxyds aus oxydablen organischen Stoffen geführt haben, neben dem sich auch hier noch der übrig bleibende Stickstoff fände.

[1] Annales de chimie et de physique 1821 [2 sér.], **18**, 114.

Zweifellos sind solche Lehren heute mehr oder minder als chemische Phantasien zu bezeichnen. Vielleicht darf man aber auch heute daran festhalten, daß der Stickstoff der Mineralquellen in der Regel kein Erzeugnis der Tiefe ist, sondern erst in oberen Erdschichten aufgenommen wird, ohne freilich darum auch weiter an Beziehungen zur atmosphärischen Luft zu denken. Seiner Abstammung aus großen Teufen widerspricht sowohl die Zusammensetzung der natürlichen Fumarolen als auch diejenige der Gase, die A. Gautier[1] bei Versuchen über die Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf glühende Gesteine erhielt, und die immer nur sehr stickstoffarm waren. Und was die Fumarolen betrifft, so sind solche, die Stickstoff als vorwaltenden Bestandteil neben nur geringen Sauerstoffmengen enthalten, doch recht selten. Ganz fehlen sie freilich nicht. So fand R. Bunsen[2] zwar in den Fumarolen des Quellgebietes des Großen Geisers auf Island 841,1 Raum-Tausendstel Stickstoff und daneben nur noch Kohlendioxyd, Wasserstoff und etwas Schwefelwasserstoff auf. Aber andrerseits enthielten die von ihm analysierten stickstoffreichen Fumarolen des Hekla neben 789—826 Raum-Tausendsteln Stickstoff auch noch 142—201 Raum-Tausendstel Sauerstoff; sie stammten aus Kraterspalten, die dem Luftzutritt ziemlich zugänglich waren und danken den Sauerstoffgehalt wohl diesem Umstande.

Edelgase. Wir haben soeben (S. 330) schon die 4 Gase erwähnt, die man zunächst in neuerer Zeit als ständige Begleiter des Stickstoffs der Atmosphäre erkannt und, wegen ihrer großen Beständigkeit gegen chemische Eingriffe, Edelgase genannt hat. Ihnen reiht sich als weiteres Edelgas das Helium an, das auf Erden zuerst nur in gewissen Mineralien bekannt war, später aber gleichfalls als Bestandteil der Atmosphäre, wenn auch nur in der geringen Menge von $4,8 \cdot 10^{-3}$ Raumtausendsteln, aufgefunden wurde. Das Helium nimmt insofern eine eigenartige Stellung unter den Edelgasen ein, als es in Beziehung zu den radioaktiven Stoffen steht und wir von ihm wissen, daß es nichts anderes ist als die von jenen fortgeschleuderten Körperstrahlen, die man als α-Strahlen bezeichnet.

Viele Forscher haben den Nachweis erbracht, daß die Edelgase zu den regelmäßigen Bestandteilen der aus den Mineralquellen frei austretenden Gase gehören; besonders umfassende Untersuchungen hierüber hat C. Moureu angestellt und seine Ergebnisse in zahlreichen Einzelarbeiten und schließlich in einer zusammenfassenden Darstellung[3] niedergelegt. Wir folgen hier in allem Wesentlichen der letzteren.

Er hat im ganzen 57 Quellen, zumeist französische, untersucht, die in Beziehung auf chemische Beschaffenheit und geologischen Ursprung außerordentlich mannigfaltig waren. Ihren Hauptbestandteilen nach waren die aufsteigenden Gase dieser Quellen von recht verschiedener Art: in vielen war Stickstoff, in anderen Kohlendioxyd der stark vorwaltende Anteil. Was nun die Edelgase betrifft, so wurde Helium gesucht und gefunden in 54 Quellen, Neon in 39, Argon in 57, Krypton in 31 und Xenon gleichfalls in 31. Kurzum: die fünf Edelgase wurden ausnahmslos in jeder Quelle aufgefunden, die man darauf untersucht hatte.

In quantitativer Beziehung schwankten die Mengen in ziemlich weiten Grenzen. Die Summe aller fünf Edelgase betrug z. B. in Raumtausendsteln des Quellengases:

[1] Bulletin de la société chimique de Paris 1901 (3 sér.), 25, [illegible]

[2] Poggendorffs Annalen der Physik 1851, 83, 238, 245.

[3] Bulletin de la société chimique de France 1911, (4 sér.) 9, Beilage mit besonderen Seitenziffern.

Vichy, Grande Grille	0,10
Salins-Moutiers	6,7
Néris	18,5
Luxeuil, Großes Bad	20,4
Grisy, Yorquelle	22,6.

Ebenso große Schwankungen findet man, wenn man den Heliumgehalt allein betrachtet. Er ergab sich in Raumtausendsteln:

Vichy, Chomel	0,015
Nancy	16,0
Bourbon-Lancy, Lymbequelle	18,4
Maizières	59,2

Das Gas von Maizières ist das heliumreichste, das Moureu je untersucht hat.

Neon, Krypton und Xenon sind immer nur in außerordentlich geringen, gegenüber Argon und Helium zu vernachlässigenden Mengen zugegen, so daß man praktisch die Edelgase der Quellen nahezu als nur aus Argon und Helium bestehend ansehen darf. Die absolute Gesamtmenge der aus den Quellen aufsteigenden Edelgase ist von Ort zu Ort sehr verschieden. Während die Seifenquelle zu Bains-les-Bains in einem Jahre nur 0,7 Liter Helium entsendet, gibt die Lymbequelle von Bourbon-Lancy in demselben Zeitraume 10 cbm aus. Das ist freilich noch immer eine verschwindend geringe Menge gegenüber einer Erdgasquelle zu Neuengamme bei Hamburg, die im Jahre 1911 täglich etwa 70 cbm Helium zu Tage brachte.[1])

Der Heliumgehalt der Quellengase — und das gleiche gilt nach E. Czakó[2]) für denjenigen der anderen natürlichen Gasausströmungen — steht in keinerlei festen Beziehung zur Radioaktivität des Gases. Das Helium kann deshalb nicht an Ort und Stelle seines heutigen Vorkommens aus radioaktiven Stoffen entstanden sein, und die großen absoluten Mengen, in denen es da und dort entströmt, setzen den Zerfall so unwahrscheinlich oder geradezu unmöglich großer Radiummengen voraus, daß seine rezente Entstehung ausgeschlossen erscheint. So bleibt keine andere Annahme übrig, als daß in den Tiefen der Erde, von den radioaktiven Umwandlungen geologischer Vergangenheiten her, gewaltige Heliummengen aufgespeichert sind, von denen aus die mit den Mineralquellen empordringenden Gasströme sich versorgen.

Mit Beziehung auf die übrigen Edelgase fand Moureu einige bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten auf. Das Verhältnis des Kryptons zum Argon ist nahezu konstant und es steht dem Verhältnis, das die gleichen Gase in der atmosphärischen Luft aufweisen, ziemlich nahe, ist jedoch etwas größer als das letztere. Noch bemerkenswerter ist das Verhältnis des Argongehaltes der Quellengase zu deren Stickstoffgehalt; es ist in der Mehrzahl der Fälle 1,3—1,6 mal so groß, wie das Verhältnis der gleichen Gase in der Luft. Von 52 in dieser Richtung untersuchten Quellen wurden bei 38 die genannten Grenzen eingehalten, bei 6 unterschritten, bei 8 überschritten.

Wir möchten diesem Berichte über die festgestellten Tatsachen, die durch die Arbeiten anderer Forscher auch für andere Gebiete bestätigt sind, nur ein kurzes Wort anreihen. Auch die Edelgase hat man nach ihrer Entdeckung, wie fast alles, was neu an Mineralquellen aufgefunden wird, als etwas für die Heilquellen spezifisches, ihre besondere Art bedingendes, den alten Glauben an einen Quellengeist recht-

[1]) E. Czakó, Beiträge zur Kenntnis natürlicher Gasausströmungen 1913, S. 59.
[2]) a. a. O.; ferner Zeitschrift für anorganische Chemie 1913, 82, 249.

fertigendes ansprechen wollen. Wir sahen aber, daß alle untersuchten Quellengase, wie verschieden sie auch sonst sein mögen, Edelgase enthalten, sahen, daß Heliumvorräte gewaltigster Abmessungen im Boden ruhen müssen, wissen, daß alle Erdgase — vor allem die der Erdölbezirke — heliumhaltig sind. Muß da nicht erwartet werden, daß, wie es tatsächlich für jedes Mineralwasser gilt, auch jedes gemeine Wasser, das der Erde aus einiger Tiefe entquillt, heliumhaltige Gase emporbringen kann. Und spricht nicht die auffallende Konstanz der Verhältnisse Krypton : Argon und Argon : Stickstoff und die nahe Anlehnung dieser Verhältnisse an die in der Atmosphäre herrschenden auf das bestimmteste dafür, daß hier eine allgemeine über die ganze Erde herrschende gleiche Beziehung vorliegt. Es muß also erst noch bewiesen werden, daß eine für Mineralquellen spezifische Erscheinung vorliegt; wahrscheinlich aber ist es, daß auch gemeines Wasser, das auf hinreichend tiefen Spalten aufsteigt, von edelgashaltigen Gasgemischen begleitet sein kann.

Die hier wiedergegebenen Erfahrungen beziehen sich auf die mit den Quellen frei aufsteigenden Gase; der Gehalt der im Mineralwasser gelösten Edelgase ist unvergleichlich geringer. Das Verhältnis zwischen jenen und diesen muß etwa das gleiche sein, wie zwischen dem frei aufsteigenden und dem gelösten Stickstoff (S. 333). Und so darf als gewiß angesehen werden, daß durch eine Mineralwassertrinkkur dem Organismus weit geringere Edelgasmengen zugeführt werden als durch die tägliche Atemluft.

Radioaktive Emanationen und sonstige radioaktive Stoffe. Der Radioaktivität ist in diesem Buche noch ein besonderes Kapitel gewidmet; wir beschränken uns deshalb hier an dieser Stelle auf eine knappe Schilderung des Vorkommens radioaktiver Stoffe in den Mineralquellen.

Wenn ein Mineralwasser während seiner geologischen Geschichte irgend einen radioaktiven Stoff aufgenommen hat, so wird nicht nur dieser selbst, innerhalb des Rahmens seiner Lebensdauer, Bestandteil des Wassers bleiben, sondern ihm muß sich die ganze Reihe seiner radioaktiven Zerfallsprodukte zugesellen. Reicht die Zeit aus, so bildet sich schließlich zwischen ihnen allen ein radioaktives Gleichgewicht heraus, bei dem die Mengen der einzelnen Stoffe im umgekehrten Verhältnis ihrer Zerfallsgeschwindigkeiten stehen. Die Untersuchung der Mineralwässer erstreckt sich mit Recht nicht auf die sämtlichen Angehörigen solcher Reihen, sondern sie greift aus jeder derselben ein bestimmtes Glied heraus: die gasförmige Emanation. Ist sie nachgewiesen, dann darf die Gegenwart ihrer Zerfallsprodukte ohne weiteres vorausgesetzt werden und es bedarf in dieser Hinsicht keiner besonderen Prüfung. Hingegen bleibt nötig, zu erforschen, ob die Emanation der Stoff ist, den die Quelle primär aufnahm, oder ob schon ihre radioaktiven Vorläufer Bestandteile des Wassers sind, sie selbst aber sich aus ihnen nur ständig neu ergänzt.

Das Merkmal hierfür findet man in der Veränderlichkeit des Emanationsgehaltes. Bleibt dieser bei Aufbewahrung vorsichtig abgefüllter Proben des Mineralwassers konstant, dann steht die Emanation im Gleichgewicht mit ihren Vorläufern; sie wird aus ihnen in einer gegebenen Zeit in genau dem Maße wieder ergänzt, als sie in eben dieser Zeit zerfällt. Nimmt jedoch die Emanation während der Aufbewahrung ab, und geschieht das nach demselben Zeitgesetz wie ihr spontaner radioaktiver Zerfall, so kann nichts von ihren Vorgängern zugegen sein, sie ist nicht erst im Wasser aus diesen entstanden, sondern sie selbst war es, die das Wasser aus den Tiefen sich mit emporbrachte. Man sagt dann wohl häufig, das Wasser enthalte Emanation als „selbständigen Bestandteil“, während man im anderen Falle sich auszudrücken

pflegt: das Wasser enthalte „Restaktivität". Beide Möglichkeiten können auch nebeneinander bestehen; solchenfalls wird die Emanation beim Aufbewahren gleichfalls zurückgehen, aber langsamer als das nach ihrem spontanen Zerfallsgesetz, wie es in der Halbwertzeit zum Ausdruck kommt, zu erwarten wäre.

Von den drei Emanationen, die den drei Reihen der Radioelemente entsprechen, sind Radiumemanation und Thoriumemanation mit Sicherheit in Mineralquellen nachgewiesen worden. Über Aktiniumemanation liegt nur die Mitteilung von K. Kurz[1] vor, daß seine Beobachtungen am Wiessee Mineralwasser den Schluß auf ihre Anwesenheit nahegelegt hätten. Ein strenger Beweis war aber nicht zu führen; bei der außerordentlichen Kurzlebigkeit jener Emanation (Halbwertzeit = 3,9 Sekunden) ist das leicht verständlich.

Die verbreitetere unter den beiden zuerst genannten Emanationen ist diejenige des Radiums; sie ist in der Regel gemeint, wenn von Radioaktivität gesprochen wird, und auf sie beziehen sich auch die meisten quantitativen Angaben, die im Schrifttum niedergelegt sind. In sehr vielen Fällen ist sie ausschließlich als selbständiger Bestandteil zugegen, in einer Anzahl anderer aber auch von Restaktivität begleitet. Letztere ist dann freilich öfter nur in so kleinen Mengen anwesend, daß sie, besser als an ihrem verlangsamenden Einfluß auf die Abnahme der Emanation, an einer Radioaktivität des eingedampften, also zugleich auch entgasten Quellwassers oder an einer solchen des Quellensediments erkannt werden kann. Gelöste Thoriumemanation ist wohl so gut wie niemals selbständiger Bestandteil von Mineralquellen. Denn bei ihrer kurzen Lebensdauer (Halbwertzeit = 53 Sekunden) ist es nahezu unmöglich, daß sie, als selbständiges Gas vom Wasser aufgenommen, während der Dauer des Weges vom Aufnahmeort bis zur Vorbruchstelle der Quelle nicht völlig hätte zerfallen, und damit verschwinden müssen. So ist denn das Auftreten gelöster Thoriumemanation zugleich ein fast sicheres Anzeichen dafür, daß sie mit Thoriumrestaktivität im Gleichgewicht steht, daß diese also Bestandteil des Wassers ist. Eine gleiche Betrachtung müßte erst recht für Aktiniumemanation und ihre zugehörige Restaktivität gelten.

Da die Radiumemanation größtenteils unabhängig von ihren Vorläufern als selbständig gelöstes Gas in den Mineralquellen auftritt, so ist ihr Vorkommen zum Teil an die Bedingungen geknüpft, die der Erhaltung gelöster Gase günstig sind. Kochend heiße Quellen, vor allem Geiser, werden keine gelöste Radiumemanation enthalten. Aber sie wird auch in kühleren Quellen fehlen können, die einen starken Strom frei aufsteigender Gase aufweisen; ein solcher treibt zuweilen die Emanation geradezu zum Wasser hinaus.[2]

Über den Betrag der gelösten Radiumemanation unterrichten uns eine große Anzahl Messungen, die freilich von ungleichem Werte sind, indem nicht bei allen die erforderlichen Korrekturen angebracht sind; insbesondere fehlen bei manchen älteren die für induzierte Aktivität und, bei noch mehr, die für den sogenannten Duane-Effekt. So besitzen sie teilweise nur bedingten Wert, reichen aber immer zu einer Orientierung über die Größenordnung aus. Sie sind zumeist auf 1 Liter Wasser und auf Mache-Einheiten (M.-E.) bezogen; man sollte jedoch sobald als möglich von solcher Angabe in elektrostatischen Einheiten auf die in Radiumeinheiten übergehen und die Befunde in Curie bzw. Milli-Curie ausdrücken.

[1] E. Hintz und K. Kurz, Die neue Heilquelle zu Wiessee am Tegernsee 1911, S. 39.
[2] H. Schlundt und R. B. Moore, United States geological survey. 1909, Bulletin 395, S. 28.

Eine nähere Übersicht über die Messungsergebnisse an einzelnen Quellen soll hier nicht gegeben werden. Nur das sei gesagt, daß die Radiumemanation außerordentlich verbreitet ist. Sie findet sich vielfach auch in gemeinen Wässern und ist in mancher Mineralquelle nicht reichlicher enthalten als in diesen. Zahlreiche Mineralquellen ergeben weniger als 1 Mache-Einheit, nicht wenige lassen 2 oder 3 Mache-Einheiten finden, aber die Werte darüber hinaus zeigen bereits deutlich eine geringere Häufigkeit, so daß 10 M.-E. und mehr schon zu den seltener erhobenen Befunden gehören. Einige Quellen freilich weisen weit beachtenswertere Gehalte auf: eine Solquelle am Gradierhause zu Kreuznach 56 M.-E., der Flinsberger Oberbrunnen 107, die Landecker Friedrichquelle 120, die Baden-Badener Büttquelle 125, Badgasteiner Quellen 140—170 und die Landecker Georgenquelle 206 Mache-Einheiten.[1]) Und darüber hinaus folgen dann einige wenige mit noch viel größeren Zahlen: eine Therme zu Lacco Ameno auf Ischia[2]) mit 372 M.-E., die Quellen des Danielstollens zu St. Joachimsthal mit 623 und 1200 M.-E., die Pliniusquelle zu Bormio[3]) mit 1000 M.-E. und endlich die Wettinquelle zu Brambach mit 1965[4]) bzw. 2270[5]) Mache-Einheiten.

Man darf sich durch derartige hohe Ziffern nicht täuschen lassen; auch sie entsprechen in Wirklichkeit immer noch recht kleinen Mengen, wie sich zeigt, wenn man sie auf Radium-Gewichtsnormalmaße zurückführt. Die Radioaktivität der Brambacher Wettinquelle z. B. würde einer Größenordnung von etwa $8 \cdot 10^{-7}$ Curie entsprechen, d. h. die in 1 Liter Mineralwasser gelöst enthaltene Emanation ist etwa der Emanationsmenge gleich, die mit $8 \cdot 10^{-7}$ Gramm Radium im radioaktiven Gleichgewicht steht. Und schließlich sind auch diese so geringen Emanationsmengen nur von kürzester Lebensdauer; sie sind nach 3,85 Tagen auf die Hälfte zurückgegangen und nach 30 Tagen praktisch vollständig verschwunden, falls keine Restaktivität dem entgegenwirkt.

Um ihrer Eigenartigkeit willen erwähnen wir hier noch die Karlsbader Eisenquelle, die den nicht unbedeutenden Emanationswert von 38,4 M.-E. aufweist, aber vor allem dadurch bemerkenswert ist, daß an ihr eine etwa 30 Minuten dauernde Intermittenz der Radioaktivität sicher beobachtet wurde.[6])

Über gelöste Thorium-Emanation liegen nur sehr vereinzelte quantitative Bestimmungen vor; ihre Ergebnisse sind, wie aus dem zuvor gesagten hervorgeht, in der Regel zugleich die Maßzahl für den Gehalt an Thoriumradioaktivität, insbesondere also an Mesothorium. Zuweilen kommen die Glieder der Thoriumreihe mit denen der Radiumreihe zusammen vor, wie z. B. in manchen Franzensbader Quellen; in einzelnen Fällen treten sie für sich allein auf, beispielsweise in der Stadtbadquelle zu Aussig, einer 31,7° heißen alkalischen Therme, in der Tuma 28 M.-E. reine Thoriumemanation feststellte.

Wie als gelöste Bestandteile des Mineralwassers, so kommen die beiden Emanationen auch als Anteile der in den Quellen frei aufsteigenden Gase vor. Sie können in solchem Falle nicht von ihren Vorläufern begleitet sein und müssen ihre radioaktiven Zerfallprodukte hinter sich lassen, denn weder diese noch jene sind

[1]) Vgl. E. Sommer, Über die Radioaktivitätsverhältnisse der natürlichen Heilquellen des deutschen Sprachgebietes. München o. J. — Österreichisches Bäderbuch 1914, S. 96.

[2]) C. Engler und H. Sieveking, Zeitschrift für anorganische Chemie 1907, **53**, 14.

[3]) H. Greinacher, Zeitschrift für Balneologie 1914/15, **7**, 33.

[4]) M. Weidig, Zeitschrift für öffentliche Chemie 1911, **17**, 223.

[5]) H. Fresenius und A. Czapski, Chemikerzeitung 1911, **35**, 722.

[6]) Österreichisches Bäderbuch 1914, S. 97.

unter den herrschenden Bedingungen gasförmig; Emanationen sind also in solchem Vorkommen stets selbständige Bestandteile. Nach den Erfahrungen von H. Schlundt und R. B. Moore war die Aktivität frei aufsteigender Quellgase größtenteils auf Radiumemanation allein zurückzuführen. Bei 16 von 88 von ihnen geprüften amerikanischen Quellen fanden sie in deren freien Gasen indessen auch Thoriumemanation neben der Radiumemanation auf. Die ihr entsprechende Anfangsaktivität schwankte von bloßen Spuren bis aufwärts zum 15 fachen Betrage der durch die Radiumemanation bedingten. Vielfach findet man zwischen dem Emanationsgehalt der frei aufsteigenden Gase und der im Wasser gelösten Menge die quantitative Beziehung bestätigt, die nach dem Henry-Daltonschen Gesetz bei Sättigungsgleichgewicht erwartet werden muß. Das gilt namentlich für gasarme Quellen; bei ihnen zeigt sich in 1 Liter des Gases bei 20° etwa viermal soviel Emanation wie in der gleichen Raummenge Wasser. Bei gasreichen Quellen verschiebt sich das Verhältnis, und das Wasser enthält nicht selten wesentlich mehr Emanation als ihm bei Sättigungsgleichgewicht zukommen müßte. Im Franzensbader Sprudel beträgt bei 10° das Verhältnis des Emanationsgehaltes von Wasser zu Gas 1,60, im Marienbader Kreuzbrunnen bei 7,5° noch 0,51, in der gasarmen Gasteiner Elisabethquelle bei 46° dagegen nur 0,18.[3])

Bei Kochsalzquellen oder Solquellen muß etwa in ihnen enthaltene Restaktivität sich beim Versieden anreichern; die fallenden Mutterlaugen werden demnach radioaktiv sein. Freilich darf man von ihnen keine sehr erheblichen Aktivitätsbeträge erwarten, weil ja das Material, von dem sie stammen, d. i. die Restaktivität der Quellen, in der Regel selbst nur recht unbedeutend ist. Solcher Voraussicht entsprechen die wirklich beobachteten Werte; E. Ebler und M. Fellner[1]) fanden für je 1 Liter der Mutterlauge von

Bad Nauheim . . .	76,5 Mache-Einheiten
Bad Dürkheim . . .	5,43
Kreuznach	1,80
Münster a. St. . . .	0,95
Dürrheim	0,38

Bildet eine Quelle, die Restaktivität enthält, Sinter oder Ocker, dann kann ein erheblicher Anteil der Aktivität in diese Absätze übergehen. Und da das Anreicherungsverhältnis von Mineralwasser zu Absatz um vieles größer ist als das von Mineralwasser zu Mutterlauge, so kann die Radioaktivität ziemlich erhebliche Beträge erreichen. Die Prüfung der Absätze ist deshalb häufig auch der einfachste und sicherste Weg, um die Gegenwart von Restaktivität in einem Mineralwasser qualitativ zu erweisen. Im übrigen schwankt der Gehalt der Absätze quantitativ in sehr weiten Grenzen wie folgende Beispiele[2]) dartun mögen, die als Maßzahl die

Baden-Baden, Ursprung	3000 Volt-Stunden
Bad Dürkheim, Maxquelle	2290 -
Rabbi, Fonte antica	321 -
Mitterbad, Eisen-Arsenquelle . . .	61 -
Fango von Battaglia . . .	27,6—30,5 -
Baden-Baden, Büttquelle	13

[1]) A. Gockel, Die Radioaktivität von Boden und Quellen. Braunschweig 1914, S. 70.
[2]) Zeitschrift für anorganische Chemie 1911, 72, 292.
[3]) J. Elster und H. Geitel, Physikalische Zeitschrift 1904, 5, 321. — C. Engler und H. Sieveking, Zeitschrift für anorganische Chemie 1907, 53, 10. — M. Bamberger und K. Krüse, Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissensch., mathem.-naturw. Klasse 1910, 69, II a, 220. — E. Ebler und M. Fellner, Zeitschrift für anorganische Chemie 1911, 72, 288.

Zerstreuung in Volt/Stunden angeben, die durch je 125 g trockenen Absatzes im Elster- und Geitelschen Glockenapparat hervorgebracht werden.

Bei näherer Untersuchung der Quellenabsätze lassen sich in vielen derselben neben den Gliedern der Radiumreihe auch die der Thoriumreihe auf das deutlichste nachweisen.

Der Übergang der radioaktiven Stoffe aus dem Wasser der Quelle in die Absätze erfolgt, nach E. Ebler und M. Fellner[1], nicht so sehr auf dem Wege des Niederfallens in Gestalt praktisch unlöslicher Verbindungen als vielmehr infolge Adsorption durch die sonstigen Bestandteile der Sinter und Ocker. In dieser Richtung wirken besonders kolloidale Kieselsäure (Kieselsäuregel) und kolloidales Manganperhydroxyd kräftig, und ihr Verhalten erklärt die hohe Radioaktivität der kieselsäurereichen (S. 295) Quellensinter von Baden-Baden und von Bad Dürkheim, wie auch diejenige des Gasteiner Reissacherits (S. 255), dessen Radiumgehalt etwa $^1/_{20}$ desjenigen der Uranpechblende ist. Die adsorptiven Eigenschaften der Sinter erstrecken sich nicht nur auf die Restaktivität, sondern auch auf die Emanation, die im Wasser der Quelle zugegen war; auch sie wird von den Quellenabsätzen mit aufgenommen und bedingt einen mehr oder minder großen Teil ihrer Strahlung. Quantitative Schlüsse in Beziehung auf den Gehalt einer Mineralquelle an Restaktivität dürfen deshalb auf die Höhe der Gesamtstrahlung ihrer lufttrockenen Absätze nicht aufgebaut werden.

Ebensowenig steht aber die Strahlung eines Absatzes in irgend einem festen Abhängigkeitsverhältnis zu der Gesamtradioaktivität des zugehörigen Mineralwassers. Denn erstere wird eben doch wesentlich durch die Restaktivität, letztere durch die sie, der Menge nach, sehr stark übertreffende selbständige Emanation bedingt. So erklärt es sich, wie z. B. in Baden-Baden die stark radioaktive Büttquelle (125 M.-E.) einen Sinter absetzen kann, dessen Strahlung nur $^1/_{220}$ von derjenigen des Sinters der viel schwächeren Ursprungquelle (6 M.-E.) beträgt.

Wie die gesamte sonstige chemische Beschaffenheit, so hängt auch der Gehalt einer Mineralquelle an radioaktiven Stoffen mit den Verhältnissen in ihrem geologischen Ursprunggebiete zusammen. Gerade diese Beziehungen hat man mit besonderer Aufmerksamkeit verfolgt, und man konnte dabei einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten ableiten.[2]

Sauerstoff ist in kleinen Mengen, etwa solchen von einigen Raumtausendsteln, in den frei aufsteigenden Gasen vieler Mineralquellen aufgefunden worden. Nicht selten aber findet er sich nur in Spuren; zuweilen fehlt er völlig. Wenn hier und da auch einmal größere Mengen, etwa bis zu 100 Raumtausendsteln, angegeben sind, so darf man solchen gegenüber vermuten, daß die zur Analyse entnommenen Gasproben eine Beimengung von Luft enthielten. Ebenso klein, wie die in den frei aufsteigenden Gasen vorkommenden Mengen, sind die im Mineralwasser gelöst enthaltenen Beträge an freiem Sauerstoff; sie dürften kaum über 0,004 g, entsprechend 3 ccm (bei mittlerer Temperatur gemessen) in 1 kg hinausgehen.

Das Zurücktreten des Sauerstoffs in den Mineralquellgasen erklärt sich daraus, daß einmal etwaige Anteile, die das Wasser in seinem Kreislauf aus der Atmosphäre mitbringt, schon in den obersten Schichten der Erdrinde ziemlich vollständig zu Oxydationen verbraucht werden, und daß Sauerstoff andrerseits kein Gemengteil

[1] Zeitschrift für anorganische Chemie 1911, **72**, 251; **73**, 1.

[2] C. Schiffner und M. Weidig, Radioaktive Wässer in Sachsen, 4 Hefte, 1908/12. M. Weidig, Zeitschrift für öffentliche Chemie 1912, **18**, 70. — A. Gockel, a. a. O., S. 80

der in den Erdtiefen auftretenden Gase ist, also von dort aus nicht emporgebracht werden kann. Darauf wies bereits R. Bunsen[1]) hin, und er bezeichnete den Sauerstoff als „fremde, nicht eigentlich vulkanische Substanz", die nicht zu den ursprünglichen Bestandteilen der Fumarolen gehört und folglich, wenn sie in ihnen gefunden wird, nur auf sekundärem Wege hineingelangt sein kann. Solche Anschauung wird durch die Ergebnisse von A. Gautiers[2]) Laboratoriumsversuchen über die beim Erhitzen vulkanischer Gesteine entstehenden Gase bestätigt. In keinem einzigen Falle weiß er über das Auftreten von Sauerstoff bei seinen Versuchsreihen zu berichten; seine Beobachtungen deuten vielmehr sämtlich darauf hin, daß die Vorgänge in der Tiefe Oxydationsprozesse sind, also gleich den unmittelbar unter der Oberfläche sich abspielenden, auf einen Verbrauch von Sauerstoff hinausgehen.

Kohlenwasserstoffe, insbesondere die Anfangsglieder der aliphatischen Reihe, Methan und Äthan, sind — im Gegensatz zum Sauerstoff — vielfach verbreitete Bestandteile der Schichten, die die Erdrinde aufbauen. Sie sind teils organogenen Ursprungs, wie die in den mikroskopischen Hohlräumen der Steinkohlen eingeschlossenen Gase[3]), wie die Bläsergase der Steinkohle, wie die insbesondere in Erdölbezirken verbreiteten Erdgase[4]) und wie das Gas aus dem Knistersalz von Wieliczka.[5]) Diese alle bestehen zu einem erheblichen, oft sogar zum sehr stark überwiegenden Anteil aus Methan und Äthan. Und auf der anderen Seite kann es, obwohl R. Bunsen seinerzeit anderer Meinung war, heute nicht mehr zweifelhaft sein, daß Kohlenwasserstoffe auch vulkanischen Ursprungs sein können, denn A. Gautier[6]) hat sie bei seinen eben erwähnten Versuchen als regelmäßigen — freilich quantitativ zurücktretenden — Bestandteil der erhaltenen Gase beobachtet. Er führt ihre Entstehung auf eine Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf Metallkarbide zurück.

Gemäß ihrer geschilderten geologischen Verbreitung ist ein regelmäßiges Auftreten von Kohlenwasserstoffen mit oder in den Mineralquellen zu erwarten, und solche Erwartung wird durch die Erfahrung bestätigt. In den frei aufsteigenden Gasen der Quellen hat man in der Tat Methan schon seit langem beobachtet. Freilich sind seine Mengen meistens sehr klein; sie erreichen z. B. bei den Gasen des Wiesbadener Kochbrunnens nur 4—6 Raumtausendstel und sind auch anderwärts von ähnlicher, niedriger Größenordnung. Vereinzelt finden sich aber auch wesentlich höhere Gehalte: E. Ludwig[7]) beobachtete beispielsweise in den Gasen des alkalischen Säuerlings von Dragunje in Bosnien neben 631 Raumtausendsteln Kohlendioxyd und 231 Raumtausendsteln Stickstoff 138 Raumtausendstel Methan.

Schließlich sind doch auch Fälle bekannt, in denen die Kohlenwasserstoffe geradezu die Hauptbestandteile von Quellengasen ausmachen, und in denen dann dem Analytiker auch der Nachweis und die Bestimmung des Äthans und der sogen. schweren Kohlenwasserstoffe — d. h. ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Äthylen- und Azetylenreihe — gelang. Wir geben Analysen derartiger Gase in der folgenden Tafel wieder.

1) Poggendorffs Annalen der Physik 1851, **83**, 241.
2) Bulletin de la société chimique de Paris 1901, [3 sér.], **25**, 402.
3) E. von Meyer, Journal für praktische Chemie 1872 [N. F.], **5**, 144, 407; **6**, 389.
4) E. Czakó, Beiträge zur Kenntnis natürlicher Gasausströmungen. Karlsruhe 1913, S. 18.
5) R. Bunsen, Poggendorffs Annalen der Physik 1851, **83**, 251.
6) Bulletin de la société chimique de Paris 1901 [3 sér.], **25**, 402.
7) Chemisches Zentralblatt 1889, **60**, II, 165.

Analysen kohlenwasserstoffreicher, aus Mineralquellen frei aufsteigender Gase

	Solquelle bei Hannover[1]	Salsomaggiore Solbrunnen[2]	Tölz-Heilbrunn Adelheidquelle[3]	Wiessee Neue Heilquelle[4]	Hall in Ober-Österreich Bohrlochsole[5]
	1000 Raumteile des Gases enthalten:				
Kohlendioxyd (CO_2)	148,1	—	5,9	6,7	14
Schwefelwasserstoff (H_2S)	31,8	—	—	1,8	—
Stickstoff (N_2)	251,2	52,1— 96,6	62,4	29,5	25
Sauerstoff (O_2)	0		7,3	6	—
Methan (CH_4)	506,1	678,6—772,9	924,4	842	961
Äthan (C_2H_6)	—	147,8—232,9	—	115	—
Schwere Kohlenwasserstoffe	—	8,5— 18,6	—	2	—
Erdöldampf	6,8	—	—	—	—
	1000,0	—	1000,0	1000	1000

Die Gase der Quelle von Salsomaggiore werden zur Beleuchtung des Ortes benutzt.

Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen kohlenwasserstoffreiche Gase vorwiegend mit muriatischen Quellen aufzusteigen; ob das und der andernorts (Wieliczka) geführte Nachweis von Kohlenwasserstoffen im Steinsalz nur zufällige Übereinstimmung ist oder auf eine innere Beziehung hindeutet, darüber ist ein abschließendes Urteil noch nicht möglich.

Unsere Beispiele bezogen sich ausschließlich auf frei aufsteigende Gase; über die im Mineralwasser gelösten Kohlenwasserstoffe ist nur sehr wenig bekannt. Der Zusammensetzung der frei aufsteigenden Gase kann bei Sättigungsgleichgewicht nur eine sehr geringe Menge gelöster entsprechen; in Übereinstimmung mit solcher Erwartung wurden sogar in der Tölz-Heilbrunner Adelheidquelle, deren aufsteigende Gase doch besonders kohlenwasserstoffreich sind, nur 26,0 ccm (bei 10° und 760 mm) = 0,0179 g gelöstes Methan in 1 kg Mineralwasser gefunden. Die Dürkheimer Sole enthält 1,3 ccm (bei 20° und 760 mm) = 0,00084 g in 1 kg. Viel mehr quantitative Bestimmungen sind offenbar noch nicht ausgeführt; bei den meisten Quellen dürfte der Methangehalt von der niedrigen Größenordnung sein, die wir auf S. 203 für den Kissinger Luitpoldsprudel rechnerisch ermittelten.

Wasserstoff. Über das Vorkommen des Wasserstoffs in Mineralquellen ist fast nichts bekannt; einige unveröffentlichte Beobachtungen von R. Fresenius und L. Grünhut weisen darauf hin, daß die frei aufsteigenden Gase der Kissinger Quellen

[1] R. Bunsen, Poggendorffs Annalen der Physik 1851, 83, 251.

[2] R. Nasini und S. Salvadori, Chemikerzeitung 1900, 24, Repertorium, S. 205.

[3] E. Egger, Deutsches Bäderbuch 1907, S. 116. — Eine neuere Analyse von M. Hohrein und J. Hoppe gab wesentlich höhere Sauerstoff- und Stickstoffgehalte und nur 578,5 Raumtausendstel Methan.

[4] E. Hintz, Die neue Heilquelle zu Wiessee am Tegernsee. Wiesbaden 1911, S. 23.

[5] Österreichisches Bäderbuch 1914, S. 342.

sehr geringe Mengen enthalten. Es empfiehlt sich in Zukunft, mehr als bisher, bei Mineralwasseranalysen auf seine Gegenwart zu achten, denn er ist ein normales Produkt des Vulkanismus und muß in den Tiefen der Erde reichlich verbreitet sein. Nach A. Gautier[1] ist er ein primäres, meistens quantitativ vorwaltendes Erzeugnis der Einwirkung hoher Temperaturen auf pyrogene Gesteine; er entsteht durch Reduktion überhitzten Wasserdampfes durch Ferrosilikate und andere Ferroverbindungen. Sichtlich hielt ihn auch R. Bunsen[2] für einen kennzeichnenden vulkanischen Bestandteil der Fumarolen; auch H. Gorceix[3] fand ihn in den Fumarolen der Sporadeninsel Nisyros auf.

f) Katalysatoren.

W. Meyerhoffer[4] wies schon vor Jahren darauf hin, daß man die Heilquellen auf die Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe prüfen solle. Ein etwaiger Nachweis von solchen könnte unter Umständen einen wichtigen Beitrag zur Lösung der Frage nach den Ursachen der Heilwirkung der Quellen liefern; er wäre auch für die Entscheidung des Streites über die künstlichen Mineralwässer nicht ohne Bedeutung.

Untersuchungen in dieser Richtung sind neuerdings tatsächlich von R. Glénard[5] mit Erfolg angestellt worden. Er fand, daß die Wässer von Vichy Kolloide enthalten, die sich durch ultramikroskopische Untersuchung nachweisen und durch Chamberlandkerzen abfiltrieren ließen, und er zeigte weiter, daß diese Kolloide aus Ferrihydroxyden bestehen. Diesen Kolloiden dankt das Mineralwasser eine deutliche katalytische Wirkung, die an einer erheblichen Beschleunigung des Zerfalles von Wasserstoffperoxyd in Wasser und Sauerstoff kenntlich ist und am einfachsten erkannt werden kann, wenn man frisch geschöpftes Vichywasser mit Wasserstoffperoxydlösung vermischt und im Brutschrank bei 37° bebrütet. Sofort beginnt Sauerstoffentwicklung, und der Titer der Mischung gegen Kaliumpermanganat geht schnell zurück, während er bei einem Gegenversuch, bei dem destilliertes Wasser im gleichen Verhältnis mit Wasserstoffperoxydlösung vermischt wird, nahezu unveränderlich bleibt.

Das abgefüllte Wasser verliert diese Eigenschaften. Schon nach 24 Stunden ist die katalytische Kraft auf den vierten, nach 2 Tagen auf den fünfzehnten Teil zurückgegangen, und zugleich lehrt das Ultramikroskop, daß die Kolloide verschwunden, offenbar ausgeflockt sind. Und ebenso büßt frisches Vichywasser, wenn man aus ihm mittels einer Chamberlandkerze die Kolloide abfiltriert, seine katalytische Wirkung ein. Andererseits ergab sich wiederum, daß abgefülltes Vichy-Wasser, das auf Wasserstoffperoxyd nicht mehr wirkte, diese Wirkung zurückgewinnt, wenn es gekocht wird. Glénard stellt sich mit Recht vor, daß infolge des durch das Kochen bedingten Entweichens von Kohlendioxyd normal gelöstes Ferro-Ion in Ferrihydroxyd übergeführt wird, das zunächst kolloidalen Zustand annimmt und nun wieder reaktionsbeschleunigend auf den Zerfall von Wasserstoffperoxyd einwirken kann.

Die Richtigkeit dieser Deutungen der Erscheinung konnte Glénard durch Darstellung eines künstlichen Katalysators von denselben Eigenschaften, wie

[1] Bulletin de la société chimique de Paris 1901 [3 sér.], 25, 402.

[2] Poggendorffs Annalen der Physik 1851, 83, 241, 246, 248, 249.

[3] Annales de chimie et de physique 1874 [5 sér.], 2, 345.

[4] Die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen. Hamburg 1900, S. 28.

[5] Les colloïdes et le pouvoir catalytique des eaux de Vichy. Issoudun 1911. — Sur les propriétés physico-chimiques des eaux de Vichy. (Pouvoir catalytique.) Paris 1911.

der im frischen Vichy-Wasser enthaltene, belegen. Versetzte er eine 0,7prozentige Natriumhydrokarbonatlösung, die für sich nicht auf Wasserstoffperoxyd wirkte, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und leitete Kohlendioxyd ein, so gewann diese Flüssigkeit nach einigem Stehen oder durch Kochen die Fähigkeit zur Katalyse des Wasserstoffperoxydes.

Die Erfahrungen Glénards an den Wässern von Vichy sind seitdem durch andere Forscher auch an anderen Quellen bestätigt worden, so von Ch. Barachon[1]) an der Lanterniequelle zu Nancy, von R. Fresenius und L. Grünhut[2]) an Kissinger Quellen, von M. Bender und J. Hoppe[3]) an der Adelheidquelle zu Tölz-Heilbrunn und von E. Giurgiea[4]) an rumänischen Quellen.

Als Beispiel für den quantitativen Ablauf der Katalyse geben wir eine Versuchsreihe von R. Fresenius und L. Grünhut wieder. Sie bezieht sich auf die Stahlquelle zu Bocklet und ist mit einer Mischung von 200 ccm Mineralwasser und 25 ccm 0,5mol-normaler Wasserstoffperoxydlösung bei 37° angestellt. Die ersten Stäbe der Tafel beziehen sich auf diese Mischung, die letzten auf den Gegenversuch mit destilliertem Wasser. Für den Ferro-Ion-Gehalt des Mineralwassers sind entsprechende Korrekturen am Titrierergebnis angebracht.

Peroxydasewirkung der Bockleter Stahlquelle (bei 37°).

Bockleter Stahlquelle		Destilliertes Wasser	
Zeit nach Herstellung der Mischung Minuten	25 ccm Mischung brauchten ccm n/10 $KMnO_4$	Zeit nach Herstellung der Mischung Minuten	25 ccm Mischung brauchten ccm n/10 $KMnO_4$
0	27,36	0	27,70
1,8	26,57	11,4	27,69
13,7	23,32	14,9	27,74
32,5	20,73	30,6	27,69
45,6	19,45	45,5	27,71
60,7	17,36	60,9	27,65
120,5	12,80	120,2	27,60

Giurgiea glaubte aus seinen eben erwähnten Untersuchungen einige allgemeine Schlüsse herleiten zu dürfen. Eine Verminderung des katalytischen Vermögens soll nach ihm eine unsachgemäße Behandlung des Wassers erweisen. Hohe katalytische Wirkung scheint auf die Fähigkeit hinzudeuten, die Oxydationsvorgänge im Organismus anregend zu beeinflussen. Endlich soll die katalytische Wirkung von metallischen Kolloiden durch Art und Konzentration der begleitenden Salze beeinflußt zu werden.

Die Gegenwart der Katalysatoren, die den Zerfall des Wasserstoffperoxyds beschleunigen — sogen. Peroxydasen —, kann nach R. Glénard[5]) bereits durch qualitative

[1]) Hydrologica, vom 25. Januar 1913 (Sonderabdruck, Fécamp).

[2]) Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Luitpoldsprudels zu Bad Kissingen. Wiesbaden 1913, S. 33. — Weitere Untersuchungen von Fresenius und Grünhut sind noch nicht veröffentlicht.

[3]) Die Adelheidquelle in Heilbrunn bei Bad Tölz (ohne Jahr), S. 9.

[4]) Chemisches Zentralblatt 1915, 86, II, 46.

[5]) De l'action peroxydasique des eaux de Vichy sur certaines matières colorantes. Paris 1912.

Farbstoffreaktionen erkannt werden. Insbesondere erteilen solche Wässer der farblosen alkalischen Auflösung des Phenolphtalins — eines Reduktionsproduktes des Phenolphtaleins — entweder unmittelbar oder nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd eine rote Farbe.

Welche praktisch-pharmakologische Bedeutung den hier berichteten Tatsachen beizumessen ist, das zu untersuchen bleibt noch Aufgabe weiterer Forschung, die dann weiter noch von hier aus die oft erörterte Behauptung zu würdigen hätte, nach der eine Trinkkur am Quellenort größere Wirkungen hervorbrächte als eine solche mit Versandwasser.

Eine andere Art durch Mineralwasser ausgelöster katalytischer Vorgänge erörterte C. Neuberg[1]. Es handelt sich um die sogenannte Photokatalyse durch Eisensalze. Nachdem er zuvor gefunden hatte, daß eine Beimengung von Eisensalzen und gleichzeitige Einwirkung des Sonnenlichtes zahlreiche organische Stoffe in ihren Lösungen zu verändern, insbesondere Reduktions- und Oxydationswirkungen an ihnen auszulösen vermochte, prüfte er, ob nicht das gleiche durch die in den Pyrmonter Wässern gelösten Ferroverbindungen hervorgebracht würde. Und in der Tat zeigte sich, daß Rohrzucker, Glyzerin und Weinsäure, wenn sie in Pyrmonter Wasser gelöst und die Mischungen dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, eine Reduktion erfuhren und daß aus Alanin unter denselben Bedingungen Ammoniak abgespalten wurde. Gegenversuche, die im Dunkeln gehalten wurden, sowie Gegenversuche mit destilliertem Wasser verliefen ergebnislos.

Neuberg hält es für möglich, daß Vorgänge gleicher Art, wie sie sich hier im Reagensglase abspielten, bei der Eisentrinkkur in einzelnen peripheren Zellenkomplexen der unbekleideten, dem Lichte ausgesetzten Haut sich ereignen und von da auf den Ablauf des Stoffwechsels im gesamten Zellenstaat rückwirken können. Er bringt mit dieser Gedankenreihe die Tatsache in Verbindung, daß die Kuren mit Eisenquellen bei uns in ausgesprochener Weise im Sommer, d. h. zu Zeiten höchsten Lichtgenusses, vorgenommen und durch Verordnungen unterstützt werden, die auf einen möglichst ausgedehnten Aufenthalt der Patienten im Freien, also im Hellen, abzielen.

Ausdrücklich weisen wir darauf hin, daß die geschilderte Photokatalyse nicht nur durch frisches Mineralwasser sondern auch durch Versandwasser hervorgerufen werden kann. Die Befunde Neubergs sind durch an den Eisenquellen von Bad Elster angestellte Untersuchungen J. Leidners[2] bestätigt worden.

ζ) Physikalische Konstanten.

Von physikalischen Konstanten pflegt man in der Mineralwasseranalyse das spezifische Gewicht, die spezifische elektrische Leitfähigkeit und den Gefrierpunkt zu ermitteln.

Spezifisches Gewicht ist die Zahl, die angibt, um wieviel mal schwerer eine gegebene Raummenge des Mineralwassers ist als die gleiche Raummenge destillierten Wassers bei 4°.

Bis zum Erscheinen des Deutschen Bäderbuches herrschte vielfach Wirrwarr in den Angaben über die spezifischen Gewichte; sie wurden bei beliebigen Temperaturen ermittelt, und als Einheit wurde meistens nicht Wasser von 4°, sondern solches

[1] Zeitschrift für Balneologie 1912/13, **5**, 561.
[2] Zeitschrift für Balneologie 1914/15, **7**, 217.

von der Versuchstemperatur gewählt. Heute hat man nicht nur die richtige Einheit wieder einbürgern können, sondern auch die Temperatur von 15° als die ein für allemal zu benutzende normale Versuchstemperatur eingeführt und gelangt damit zu vergleichbaren Ergebnissen.

Da reines destilliertes Wasser bei 15° ein spezifisches Gewicht von nur 0,99913 besitzt, so können sehr mineralstoffarme Mineralwässer (Akratopegen) gleichfalls spezifische Gewichte aufweisen, die kleiner sind als 1. Je höher der Gehalt eines Mineralwassers an gelösten festen Stoffen ist, um so höher ist auch sein spezifisches Gewicht; bei muriatischen Quellen entspricht je einem Zuwachs von etwa 1,5 g, bei allen anderen einem solchen von etwa 1 g gelösten Stoffen in 1 Liter eine Zunahme des spezifischen Gewichtes um eine Einheit der dritten Dezimale.

Das spezifische Gewicht dient dazu, die Beziehungen zwischen Raum- und Gewichtmengen eines Mineralwassers erkennen zu lassen. Da die Dosierung bei der Trinkkur nach Raummengen (Trinkbechern usw.) erfolgt und die Analysen der Wässer auf Gewichtmengen (Einheit = 1 kg) bezogen sind, bedarf der Arzt solcher Kenntnis, wenn er sich klar machen will, wieviel Mineralstoffe er mit seiner Verordnung dem Heilungsuchenden darreicht. Praktische Bedeutung gewinnen solche Berechnungen freilich erst dann, wenn das spezifische Gewicht sehr wesentlich größer ist als 1, wie z. B. bei konzentrierteren Kochsalzquellen, Solquellen und Bitterquellen.

Elektrische Leitfähigkeit. A. Baumgartner hat im Jahre 1829 als erster für ein Mineralwasser, die Gasteiner Therme, den Beweis erbracht, daß sie den elektrischen Strom leite. Es ist bemerkenswert, daß er sich alsbald schon gegen eine Deutung der gefundenen Tatsache zu wehren hatte, die bis in die Gegenwart hinein immer aufs neue wiedererstanden ist.

Er verwahrt sich dagegen[1]), daß seine Versuche über das Gasteiner Mineralwasser von einigen Naturforschern als Stütze gewisser hypothetischer Meinungen über die Natur der Mineralwässer angesehen werden, zu denen sie doch in gar keiner Beziehung stehen. Er habe seine Versuche angestellt, um zu sehen, ob — wie behauptet — das Gasteiner Wasser wirklich seine Heilwirkung einer besonderen Reinheit verdanke, und habe gefunden, daß es die Elektrizität viel stärker leite als destilliertes Wasser. „Ob man aus der Bewegung der Magnetnadel (am Galvanoskop) auf die Existenz eines magnetischen Prinzips in Gasteins Heilquelle schließen darf, überlasse ich — so fährt er fort — jenen zu entscheiden, die nicht gerne bei den aus reinen Tatsachen gefolgerten Schlüssen stehen bleiben; ich für meine Person sehe darin nichts als was jeder nüchterne Physiker sehen muß; von einem magnetischen Prinzip in den Mineralwässern habe ich nie gesprochen."

Und auch der zweite Beobachter der elektrischen Leitfähigkeit der Gasteiner Thermen, A. von Waltenhofen[2]), der den quantitativen Ermittlungen schon die Methode F. Kohlrauschs zugrunde legen konnte, weiß nichts von dem, was später auch in seine Ergebnisse hineingeheimnißt wurde; er will lediglich mit seinen Messungen die Grundlagen zur Entscheidung der Frage liefern, ob nach Ablauf einer gewissen Zeit Änderungen in der chemischen Beschaffenheit der Gasteiner Thermalwässer eingetreten sein werden.

An diesem Standpunkte Baumgartners und von Waltenhofens hat sich auch heute nichts Grundsätzliches geändert; nur daß uns der Fortschritt des Wissens

[1]) Poggendorffs Annalen der Physik 1834, **33**, 348.
[2]) Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften Wien 1885, mathem.-naturw. Klasse, **92**, II, 1258.

nähere, quantitative Einsicht in die Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und elektrischer Leitfähigkeit gebracht hat. Die letztere ist lediglich eine Folge der Gegenwart von Ionen (S. 139) und muß sich überall da zeigen, wo Elektrolyte vorkommen: in jedem gemeinen Wasser und in jedem Mineralwasser. Sie muß eine bleibende, unabänderliche Eigenschaft des einen wie des anderen sein; Abstufungen in ihrem Betrage entsprechen lediglich den Abstufungen in der chemischen Zusammensetzung, d. h. im Sonderfalle in der Konzentration. Und so wenden wir sie heute noch in demselben Sinne, wie sie von Waltenhofen benutzen wollte, zur Konstanzprüfung der Mineralquellen[1]) an (S. 185).

Man drückt die Ergebnisse der Messungen in jener Größe aus, die W. Ostwald als „spezifische elektrische Leitfähigkeit" bezeichnet hat, und versteht darunter die Leitfähigkeit eines Würfels von 1 cm Kantenlänge, ausgedrückt in reziproken Ohm. Man bestimmt sie bei einer der Eigentemperatur des Mineralwassers möglichst nahe liegenden Temperatur; neuerdings rechnet man weiter dann auf die Quellentemperatur selbst um. Ergebnisse solcher Messungen sind im deutschen und im österreichischen Bäderbuch gesammelt. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu; sie wächst im großen Durchschnitt für jeden Grad um etwa 2,5% des Betrages an, den sie bei 18° zeigt. Wie E. Hintz und L. Grünhut[2]) zeigten, läßt sich aus der spezifischen Leitfähigkeit ein Ausdruck für den mittleren Dissoziationsgrad der im Mineralwasser enthaltenen Elektrolyte ableiten.

Gefrierpunkt. Über die physikalisch-chemische Bedeutung der Gefrierpunktbestimmung haben wir bereits auf S. 155 das nötige mitgeteilt. Sie ist in erster Linie Hilfsmittel zur Bestimmung des osmotischen Druckes eines Mineralwassers, und man bedarf ihrer demnach, um zu entscheiden, ob eine Quelle hypotonisch, isotonisch oder hypertonisch ist (S. 154). Darüber hinausgehend haben dann E. Hintz und L. Grünhut[3]) noch einen Weg gezeigt, die Ergebnisse der Gefrierpunktbestimmung, gleich denen der Ermittlung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, für die Berechnung des mittleren Dissoziationsgrades der Elektrolyte im Mineralwasser zu verwerten.

Bei der Bestimmung des Gefrierpunktes ergeben sich bei gasreichen Wässern, insbesondere also bei Säuerlingen, eigenartige Schwierigkeiten, über die schon H. Koeppe[4]) berichtete. Infolge fortgesetzten Entweichens von Kohlendioxyd läßt sich zunächst bei Ausführung der Bestimmung kein konstanter Wert für den Gefrierpunkt erhalten, weil, entsprechend der fortgehenden Menge des gelösten Gases, die osmotische Konzentration des Mineralwassers während der Dauer des Versuches stetig herabgeht. Erst wenn der Gehalt des Wassers an freiem Kohlendioxyd auf einen verhältnismäßig kleinen, von der sonstigen Zusammensetzung abhängigen Betrag — er schwankte bei unseren Untersuchungen zwischen 1,7 und 9,3 Millimol in 1 kg und betrug im Mittel etwa 5,5 Millimol/kg — gesunken ist, lassen sich konstante Ergebnisse für den Gefrierpunkt erzielen. Nach einem Vorschlage von E. Hintz

[1]) K. Zörkendörfer, Balneologische Zeitung 1904, 15, wissenschaftl.-technischer Teil, S. 58.

[2]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, 15, 647; 1908, 21, 2392. — Zeitschrift für analytische Chemie 1910, 49, 245.

[3]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1908, 21, 2396; Zeitschrift für analytische Chemie 1910, 49, 246.

[4]) Archiv für Balneotherapie und Hydrotherapie 1898, 1, Heft 6, S. 12; 1900, 2, Heft 4, S. 6.

und L. Grünhut[1]) bezeichnet man den dann erreichten Gefrierpunkt als „stationären Gefrierpunkt", denjenigen hingegen, der dem Wasser bei ungeschmälertem ursprünglichen Kohlendioxydgehalt zukommt, als „Initialgefrierpunkt". Will man in Zukunft rein deutsche Ausdrücke gebrauchen, so kann man statt dessen füglich von Standgefrierpunkt und Urgefrierpunkt sprechen.

Eine rationelle Bedeutung beansprucht natürlich nur der Urgefrierpunkt. Er läßt sich aus dem Standgefrierpunkt und aus der analytisch feststellbaren Menge Kohlendioxyd, die bis zu dessen Erreichung entwichen ist, leicht berechnen.

Die Anführung von Einzelergebnissen, die für den Urgefrierpunkt gefunden wurden, hat an dieser Stelle keine praktische Bedeutung. Sein Wert schwankt natürlich in denselben weiten Grenzen wie die osmotische Gesamtkonzentration des Mineralwassers, d. h. von sehr kleinen Beträgen bei Akratopegen bis hinauf zu recht beträchtlichen — etwa von der Größenordnung −18° — bei den gesättigten Solquellen.

Mittlerer Dissoziationsgrad der Elektrolyte im Mineralwasser. Wie bereits gesagt, haben wir Wege gezeigt, sowohl aus den Ergebnissen der Leitfähigkeitbestimmung als auch aus denjenigen der Gefrierpunktbestimmung den mittleren Dissoziationsgrad der Elektrolyte in einem Mineralwasser zu berechnen. Solche Ermittelungen sind bisher nur von uns, teilweise gemeinschaftlich mit R. Fresenius, ausgeführt worden; die hierbei gewonnenen Ergebnisse stellen wir in der folgenden Tafel zusammen. Dieselbe enthält, außer Angaben über den Gesamtgehalt des Wassers an gelösten festen Stoffen und über die Konzentration der Elektrolyte, unter α_λ den aus der Leitfähigkeit, unter α_Δ den aus dem Gefrierpunkt errechneten Betrag des mittleren Dissoziationsgrades.

Mittlerer Dissoziationsgrad der Elektrolyte in einigen Mineralquellen.

	Gesamtmenge der gelösten festen Stoffe, g in 1 kg	Elektrolyte Millival in 1 kg	α_λ	α_Δ	Unterschied $\alpha_\lambda - \alpha_\Delta$, in Proz. von α_λ
Neuenahr, Willibrordussprudel	2,223	27,87	0,642	—	—
Großer Sprudel	2,274	28,82	0,837	—	—
Sinzig, Ferdinandssprudel	2,766	35,42	0,736	0,802	− 9,1
Orihuela, San Antonquelle	3,874	60,91	0,703	0,795	− 13,1
Rhens, Sprudel	4,958	68,93	0,777	—	—
Kaiser Ruprechtquelle	4,946	70,31	0,756	—	
Birresborn, Lindenquelle	5,535	70,98	0,701	0,814	− 16,1
Kissingen, Luitpoldsprudel	6,627	82,62	0,737	0,813	− 10,3
Bocklet, Stahlquelle	5,847	83,7	0,704	0,782	− 11,1
Kissingen, Maxbrunnen	7,239	114,9	0,775	0,852	− 9,9
Wiesbaden, Kochbrunnen	8,88	141,9	0,801	0,882	− 10,1
Kissingen, Rakoczy	8,566	137,6	0,755	0,863	− 14,3
- Pandur	8,638	128,3	0,754	0,875	− 16,0
Pyrmont, Salztrinkquelle	10,023	150,4	0,733	0,855	− 16,5
Orb, Martinusquelle	14,14	230,0	0,731	0,895	− 22,1
Kissingen, Schönbornsprudel	14,39	229,1	0,694	0,828	− 19,3
Runder Brunnen	18,92	274,0	0,701	0,762	− 8,7

[1]) Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Salztrinkquelle zu Bad Pyrmont. Wiesbaden 1908, S. 27.

Zunächst ergibt sich aus diesen Bestimmungen, daß die beiden Verfahren zur Ermittlung des Dissoziationsgrades keine übereinstimmenden Ergebnisse liefern, daß vielmehr der aus dem Gefrierpunkt abgeleitete Wert α_G den aus der Leitfähigkeit berechneten α_L um rund 10 bis 20% übertrifft. Wir haben andernorts gezeigt[1], daß das mit vorliegenden Beobachtungen an einfachen Salzlösungen übereinstimmt und darauf zurückzuführen ist, daß die Mineralquellen keine idealen Lösungen im Sinne von S. 152 sind. Insbesondere sind Hydratbildung sowie Bildung komplexer Ionen für die Deutung der festgestellten Unterschiede heranzuziehen.

Die bisherigen Ergebnisse gestatten demnach noch keine endgültige genaue Bestimmung des Dissoziationsgrades der Elektrolyte in den Mineralquellen auf dem Wege des Versuches. Sie lehren aber, wie ein Blick auf unsere Tafel zeigt, daß der Dissoziationsgrad sicher von jener erheblichen Größenordnung ist, der auf Grund aller sonstigen physikalisch-chemischen Erfahrungen erwartet werden muß.

6. Die Schwankungen der Mineralquellen.

Lange Zeit ist man der Ansicht gewesen, die chemische Zusammensetzung einer jeden Mineralquelle sei durch alle Zeiten hindurch unabänderlich die gleiche. Zu solcher Meinung war man gelangt, nicht etwa weil man Beweise für ihre Richtigkeit in den Händen zu haben glaubte, zu ihr hatte vielmehr lediglich ein allgemeines Gefühl geführt, was um so verzeihlicher ist, als man in dieser Frage lange über gar keinen anderen Führer als solche Gefühlsregungen verfügte. Denn es bedurfte erst der Überwindung einer lange bestehenden Abneigung gegen die Wiederholung der Analyse einer einmal analysierten Quelle, ehe man ausreichendes Material und damit den Einblick in die Verhältnisse erhielt, der zur Berichtigung jener Anschauungen führte. So ist das Jahr 1894 herangekommen, ehe R. Fresenius[2] es unternahm, auszusprechen, daß man bei allen Mineralquellen auf Gehaltsschwankungen gefaßt sein müsse. Auf das ihm damals vorliegende Material gestützt, leitete R. Fresenius, unter vorsichtigem Hinweis auf den noch geringen Umfang seiner Unterlagen, die Gesetzmäßigkeit ab, daß die Gehaltsschwankungen in der Regel sich um so geringer erweisen würden, je höher die Temperatur der Quelle ist.

Zweifellos hat sich seitdem herausgestellt, daß das in dieser Einseitigkeit nicht zutrifft, daß vielmehr die Gesamtheit der örtlichen Verhältnisse für die Gestaltung der Dinge von Bedeutung ist.

Unter den örtlichen Einflüssen legte man zumeist allgemein dem Grundwasser Richtung gebende Bedeutung bei, und man gab sich vielfach der einfachen Vorstellung hin, der man auch heute noch begegnen kann, daß bei gesteigertem Grundwasserstand, wie ihn starke atmosphärische Niederschläge, Hochwasser und andere Meteore mit sich bringen, die Quelle in ihrer Schüttung zunehmen, in ihrer Konzentration aber zurückgehen müsse, indem das Mineralwasser gewissermaßen durch Grundwasser verdünnt würde.

Solche Anschauung ist freilich teilweise schon im älteren Schrifttum in ihren Grundlagen erschüttert und geradezu als unrichtig bezeichnet worden.

Damit bereitete sich die Erkenntnis vor, daß die Gehaltsschwankungen der Mineralquellen nicht ausschließlich von einem direkten Zutreten fremden Wassers herrühren, und es zeigten sich — wenn auch zunächst nur vereinzelt — alsbald die Anfänge

[1] Zeitschrift für angewandte Chemie 1908, **21**, 2297.
[2] Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde 1894, **47**, 13.

einer Erkenntnis der wahren Beziehungen. So schreibt E. Sueß[1]) in einer Arbeit über Teplitz: „Jeder Thermalquellenausfluß, sei es in einer Terrainvertiefung, meist in einer Talsohle, gelegen, ist stets rings umgeben von dem zutage sitzenden Grundwasser, dessen Spiegel, wie nicht anders zu erwarten, über dem Thermalspiegel steht und unter einem gewissen Drucke demselben zuzuströmen trachtet. Dieser Druck dient aber auch dazu, das seitliche Ausströmen des unter noch größerem Drucke in der Quellenspalte aufsteigenden Thermalwassers einzuschränken. Wird der Druck durch Ansteigen des Grundwassers erhöht, so kann weniger Thermalwasser nach den seitlichen Spalten austreten, und die Ergiebigkeit der Quelle wird ohne Zweifel zunehmen.“

Es ist im übrigen unmöglich, innerhalb des in diesem Buche zugemessenen Rahmens die große Zahl der Veröffentlichungen einzeln zu würdigen, die über die durch das Grundwasser bedingten Veränderungen erschienen sind. Man kann über sie zusammenfassend sagen, daß die Abhängigkeit des Mineralwassers vom Grundwasser in Beziehung auf Schüttung allgemein anerkannt ist, daß aber viele Stellen noch immer eine Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung der Mineralquellen durch den wechselnden Grundwasserstand leugnen.

In einer neueren Arbeit haben E. Hintz und E. Kaiser[2]) auf Grund von während eines Jahrzehnts gesammelten Erfahrungen über die einschlägigen Verhältnisse zusammenfassend berichtet, welcher Veröffentlichung wir in den nachstehenden Ausführungen in den Grundzügen folgen.

Bei der Ableitung von Gesetzmäßigkeiten muß man zwischen tief gefaßten und zwischen flach gefaßten Quellen unterscheiden.

1. **Tief gefaßte Quellen.** Sie werden durch das Grundwasser nicht beeinflußt, so lange entweder die Natur oder der Mensch eine gute Abdichtung gegen das Oberflächenwasser geschaffen hat. Diese tief gefaßten Mineralquellen zeichnen sich daher durch eine konstante und im allgemeinen gleichmäßige Zusammensetzung aus. Nach allem scheint schon jetzt festzustehen, daß die Schwankungen um so geringer sind, aus je größerer Tiefe die betreffenden Mineralwässer nach der Erdoberfläche aufströmen, oder je tiefer die spezielle Fassung der einzelnen Mineralquelle in die Erde eindringt.

Man darf aber hierbei nicht allein Gewicht legen auf die Tiefe der Fassung, denn es kann auch unter Umständen bei tief gefaßten Mineralquellen eine Einwirkung von der Oberfläche aus eintreten. Dies wird vor allem dann erfolgen, wenn das Grundwasser z. B. durch offene Spalten oder Klüfte seinen Druck in die Tiefe ausüben kann. Auch eine Fassung, die gegen die in der Nähe der Oberfläche vorhandenen Wasserhorizonte schlecht abgedichtet ist, kann den Druck der oberflächlichen Grundwasser auf die in der Tiefe der Fassung zuströmenden Mineralwässer hinunterleiten.

Als Beispiel für diese tief gefaßten, vom Grundwasser verhältnismäßig unabhängigen Mineralwässer führen wir den Wiesbadener Kochbrunnen und den Großen Sprudel zu Neuenahr an, wofür im folgenden durch einige Tabellen die Beweise geliefert werden.

Für den Wiesbadener Kochbrunnen[3]) stellen wir in der Tafel die zu verschiedenen Zeiten gefundenen Werte für seinen Gehalt an Chlor-Ion (einschließlich

[1]) Zitiert nach L. Waagen, Zeitschrift für praktische Geologie 1914, **22**, 85.

[2]) Zeitschrift für Balneologie 1915/16, **8**, 77.

[3]) Die angeführten Feststellungen sind sämtlich von R. Fresenius, E. Hintz und L. Grünhut bewirkt, mit Ausnahme der aus dem Jahre 1847 herrührenden, welche auf Fr. Lade (Liebigs Annalen d. Chemie 1848, **66**, 170) zurückzuführen ist.

der dem vorhandenen Brom- und Jod-Ion entsprechenden äquivalenten Menge) zusammen. Die Angaben über die jeweils festgestellte Temperatur sind hinzugefügt.

Datum	Temperatur °C	Chlor-Ion (einschl. Brom- und Jod-Ion) g in 1 kg
1847		4,678
21. VI. 1849	—	4,670
Nov. 1883	—	4,659
19. V. 1904	65,7°	4,658
19. III. 1907	65,7°	4,672
27. VI. 1907	65,85°	4,642
2. XI. 1907	65,7°	4,644
5. II. 1908	65,7°	4,649
4. IV. 1908	65,8°	4,678
6. VII. 1908	66,0°	4,648

Bei dem 1861 in einer Tiefe von 89,7 m erschlossenen Großen Sprudel zu Neuenahr wurde der Gehalt an engerer Alkalität, ausgedrückt in Grammen Natriumhydrokarbonat in 1 kg, wie folgt gefunden:

Jahr der Untersuchung	Engere Alkalität, ausgedrückt als Natriumhydrokarbonat ($NaHCO_3$) g in 1 kg	Analytiker
1863/68	1,950	F. Mohr
1894	1,997	R. Fresenius u. E. Hintz
1901	1,894	E. Hintz u. L. Grünhut
1903	1,972	E. Hintz u. L. Grünhut
1911	1,938	E. Hintz

II. **Flach gefaßte Quellen.** Sie lassen sich, wie vorweg bemerkt werden muß, von den im Vorstehenden behandelten Quellen nicht scharf abgrenzen, da sowohl nach den Eigenschaften, wie nach der Art der Beeinflussung alle denkbaren Übergänge bestehen. Sie werden durch das Grundwasser in dem Sinne beeinflußt, daß je nach der Art, Güte oder Erhaltung der Fassung die Quellen

entweder

mit zunehmendem Grundwasserstand erhöhte Schüttung und erhöhte Konzentration aufweisen,

oder

mit zunehmendem Grundwasserstand erhöhte Schüttung mit abnehmender Konzentration zeigen.

Zur Erläuterung möge folgendes ausgeführt werden: Die Mineralquellen, die in einer flachen Fassung, welche nur wenig in den Erdboden eindringt, austreten, sind in dem Untergrunde nicht gleichmäßig geschlossene Wasseradern. Sie setzen sich vielmehr aus einer Anzahl von mehr oder weniger ergiebigen Gerinnen zusammen. Diese steigen aus verschiedenen Tiefen, oft gut abgedichtet, auf; oder sie sind leicht vom Grundwasser und den von ihm in den Untergrund eindringenden Wasseradern beeinflußbar. Sie werden deshalb in verschiedener Weise durch wechselnden Grund-

wasserstand verändert. Es kann sogar vorkommen, daß nahe beieinander gelegene, oft auf den Raum von wenigen Quadratmetern zusammenfallende Quellen-Austritte sich verschieden verhalten, trotzdem aus dem geologischen Bau gar keine Gründe für die verschieden wechselnden Eigenschaften dieser Mineralquellen hergeleitet werden können.

Bei den eben genannten Arten flach gefaßter Quellen wechselt auch die Zusammensetzung nicht für alle Bestandteile der Mineralquelle in gleicher Weise. Die Unterschiede treten am schärfsten hervor, wenn man das relative Verhältnis der in dem Mineralwasser enthaltenen Bestandteile feststellt. Man nimmt einen Einzelbestandteil als Einheit (z. B. Hydrokarbonat-Ion, Natrium-Ion o. a.), bezieht hierauf sämtliche anderen Bestandteile und stellt auf diese Weise Verhältniszahlen für das relative Verhältnis der einzelnen in der Mineralquelle vorhandenen Bestandteile fest.[1] Diese Verhältniszahlen müssen, wenn man einen ausreichenden Überblick über die Veränderungen der Mineralquelle erhalten will, in möglichst nahe liegenden Zeitabschnitten aus Einzelbestimmungen der wichtigen, das Mineralwasser charakterisierenden Bestandteile berechnet werden, ohne daß also vollständige Analysen erforderlich sind. Die so für verschiedene Zeiten erhaltenen Verhältniszahlen lehren den Wechsel in der Zusammensetzung des Wassers. Der als Einheit zu nehmende Bestandteil muß nach der jeweiligen Natur der Mineralquelle ausgewählt werden. Bei den zu vergleichenden Analysenergebnissen muß jedoch die Möglichkeit ausgeschlossen sein, daß durch verschiedene Bestimmungsweise beeinflußte Werte zur Benutzung gelangen.

So vorgehend, kann man z. B. verfolgen, in welchem Sinne sich der Charakter eines alkalisch-salinischen Wassers nicht nur in bezug auf die gesamte Konzentration, sondern auch z. B. hinsichtlich des Verhältnisses des Hydrokarbonat-Ions zum Sulfat-Ion und auch eventuell zum Chlor-Ion verschiebt. Bei den alkalischen Mineralwässern kann man weiter feststellen, wie weit sich die erdige Beschaffenheit im Verhältnis zur engeren Alkalität verändert durch Feststellung der Gesamtalkalität einerseits und direkte maßanalytische Ermittlung der engeren Alkalität in der auf S. 277, Anm. 3 gekennzeichneten Weise.

Die Beobachtungen, welche Hintz und Kaiser an verschiedenen Mineralquellen angestellt haben, lehren, daß fast sämtliche der flach gefaßten, beeinflußbaren Quellen mehr oder minder erhebliche Veränderungen nicht nur in bezug auf die gesamte Konzentration, sondern auch in bezug auf das relative Verhältnis der einzelnen Bestandteile zeigen.

Unter Umständen ist auch eine recht erhebliche Beeinflussung, nicht nur in bezug auf den Auftrieb, sondern auch auf die Konzentration und ferner in bezug auf das Verhältnis der einzelnen in der Lösung enthaltenen Bestandteile, durch den jeweiligen Barometerstand beobachtbar. Daß der Barometerstand einwirkt, ist schon lange bekannt. Beobachtungen darüber sind an den verschiedensten Stellen niedergelegt worden und in den meisten Lehrbüchern der Quellenkunde werden Beispiele dafür angeführt, wie durch Änderung des Barometerstandes eine Änderung in bezug auf die

---

[1] Zur Ableitung der Verhältniszahlen sind also nur sehr einfache Bestimmungen erforderlich (vgl. S. 185), welche die Brunnen in der Lage wären durch ihre Beamten selbst ausführen zu lassen, um sich damit ein einwandfreies Material für die Beurteilung zu sichern. Ein solches Material hat nicht nur wissenschaftliches, sondern auch sehr viel praktisches Interesse, denn es gibt bei schädigenden Maßnahmen allein die Möglichkeit, die Schädigung bestimmt zu verfolgen.

Schüttung erfolgt. Weniger bekannt aber ist, daß der Barometerstand eine Veränderung in dem Verhältnis der einzelnen gelösten Bestandteile bedingt.

Beobachtungen, welche in dieser Hinsicht an dem Lamscheider Stahlbrunnen gemacht wurden, sind in Figur 73 graphisch wiedergegeben. Dieselbe lehrt zunächst, welch weitgehenden Parallelismus die Schwankungen in den Hauptbestandteilen (Hydrokarbonat-Ion und freies Kohlendioxyd) mit denjenigen des Barometerstandes aufweisen und wie im großen und ganzen ein Ansteigen der ersteren mit dem Anwachsen des letzteren Hand in Hand geht. Und selbst für einen Bestandteil wie das Ferro-Ion, dessen absolute Schwankungen an und für sich nur höchst unbedeutend sind und sich innerhalb der Zehntel-Milligramme bewegen, ergibt sich ein ebensolches Zusammenfallen der Kurvenmaxima.

Ähnliche Verhältnisse dürften auch bei anderen Mineralquellen nachzuweisen sein.

Die Hauptbeeinflussung der Schüttung und Zusammensetzung der Mineralquellen erfolgt aber immer von dem Grundwasser aus; die Beeinflussungen, welche die Mineralquellen aus ihrem Herkunftsgebiet erleiden, sollen unberücksichtigt bleiben, da sie sich nicht in allgemeiner Form besprechen lassen. Das Grundwasser ist in seiner Höhe abhängig von dem allgemeinen Meteorwasser, vor allen Dingen von den jahreszeitlichen Schwankungen des in den Erdboden eindringenden Anteils der Niederschläge. Die Beeinflussung des Grundwassers folgt diesem Anteil des Meteorwassers in niederschlagsreicheren Jahreszeiten in einem gewissen Abstande, was ja aus den Beobachtungen über die Ergiebigkeit von Süßwasserquellen schon lange bekannt ist. Der schwankende Grundwasserstand wirkt auf die flach gefaßten Mineralquellen eine gewisse Zeit später ein. Zeiten, die reich sind an Niederschlägen, bzw. an in den Boden eindringendem Sickerwasser, bewirken, bei einwandfreier Fassung, eine erhöhte Konzentration bei erhöhter Schüttung der Mineralquellen, aber erst nach einer gewissen Zeit, oft erst nach Monaten. Entsprechendes gilt für die an Sickerwasser armen Zeiten. Daraus folgt ein jahreszeitliches Schwanken von Schüttung und Konzentration flach gefaßter Mineralquellen, welches Schwanken erheblich größer ist, als seither angenommen zu werden pflegte.

Für die maximalen Konzentrationen kann man keine Jahreszeiten allgemein angeben, da sie in verschiedenen Gebieten wechselnd, nicht übereinstimmend sein werden. Wo die größten Sickerwassermengen im Winter in den Boden eindringen, werden die maximalen Konzentrationen in das Frühjahr fallen; wo der Sommer dem Boden reiche Sickerwassermengen liefert, wird sich die höchste Konzentration der Mineralquellen im Herbste zeigen.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß Quellen nur unter einem bestimmten gleich bleibenden oder gleich erhaltenen hydrostatischen Gleichgewicht relative Konstanz der Ergiebigkeit und Zusammensetzung wirklich aufweisen werden; in der Regel, wenn nicht ganz besonders günstige örtliche Verhältnisse vorliegen, wird aber die Konstanz nur eine bedingte sein.

Es bedarf nunmehr auch keiner weiteren Begründung, daß Veränderungen einer Mineralquelle herbeigeführt werden können durch spezielle Maßnahmen, wie z. B. durch Veränderung der Überlaufhöhe (Veränderung des Verhältnisses zum Grundwasserstand), Senkung des Wassers, zumal durch starkes Abpumpen, Veränderung eines auf den Quellenspiegel einwirkenden Gasdruckes, Veränderung der Ausflußgeschwindigkeit durch Veränderung der Dimensionen der Ausflußröhre. Alle derartigen Maßnahmen müssen sich in dem Quellenorganismus in irgend einer Weise bemerkbar machen, individuell verschieden bei der einzelnen Mineralquelle und nach den vorliegenden Verhältnissen in verschiedenem Grade.

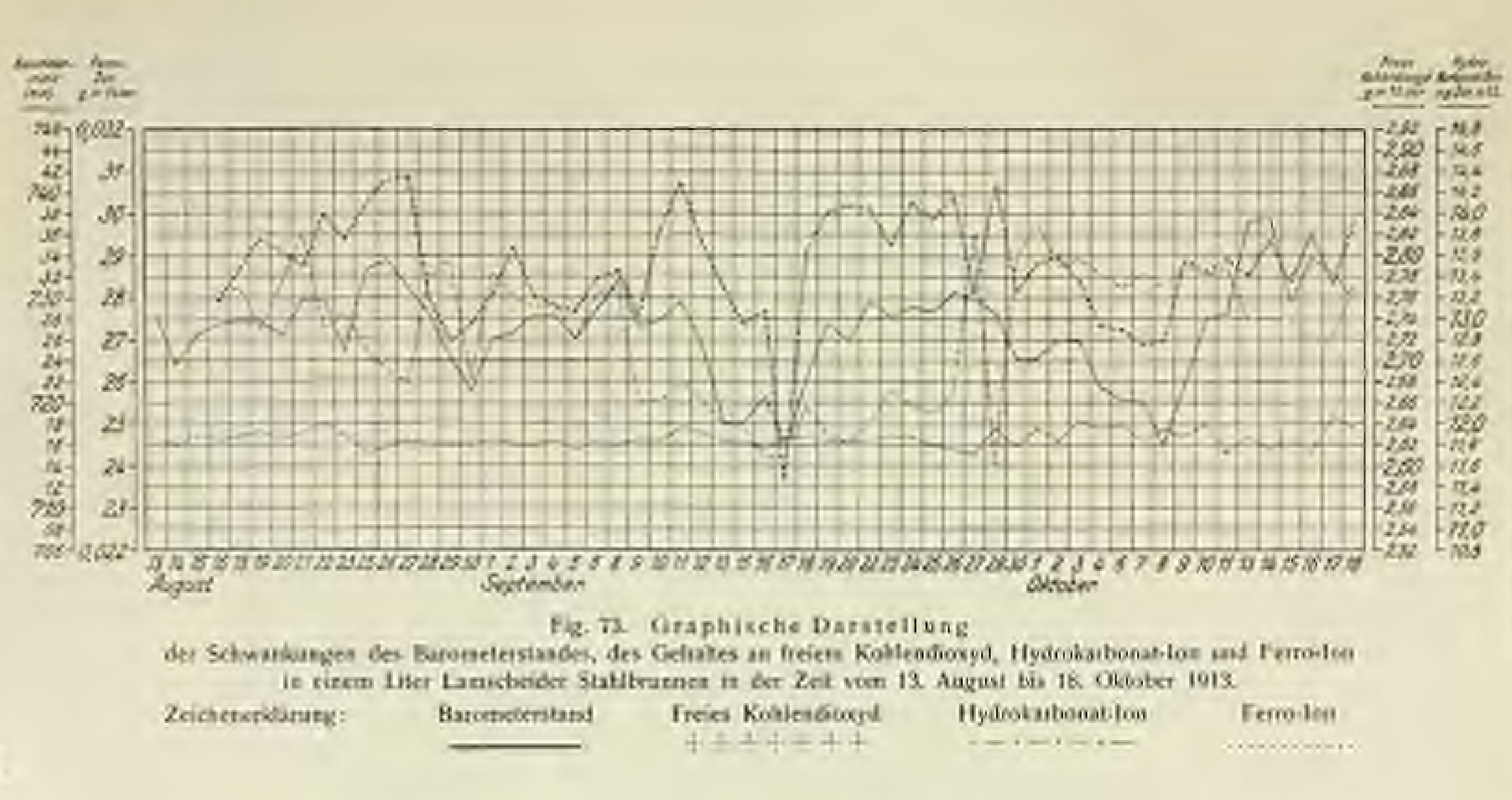


Fig. 73. Graphische Darstellung
der Schwankungen des Barometerstandes, des Gehaltes an freiem Kohlendioxyd, Hydrokarbonat-Ion und Ferro-Ion in einem Liter Lamscheider Stahlbrunnen in der Zeit vom 13. August bis 18. Oktober 1913.

Zeichenerklärung: Barometerstand ——— Freies Kohlendioxyd + + + + + + + Hydrokarbonat-Ion — · — · — · — Ferro-Ion ··············

Selbstverständlich kann durch Maßnahmen des Menschen, durch eine Einwirkung auf den Grundwasserstand, auch eine Einwirkung auf die Schüttung und Konzentration der Mineralquellen herbeigeführt werden.

Senkungen des Grundwasserstandes, z. B. durch eine unbeabsichtigte Drainage, bei ungeschickter Anlage einer Kanalisation, durch weitgehende Wasserentnahme für gewerbliche Zwecke, durch Sümpfen in einem benachbarten Bergwerk, können Quellen verderblich werden, während man auf der anderen Seite auch durch künstliche Erhöhung des Grundwasserstandes Quellen mit einwandfreier Fassung günstig beeinflussen kann.

Hintz und Kaiser, welchen wir in diesen Ausführungen gefolgt sind, sagen im Schlußwort ihrer Abhandlung:

„Aus unseren Darlegungen auf Grund zahlreicher Einzelbeobachtungen folgt schließlich, daß einzelne zeitlich weit voneinander abliegende, wenn auch vollständige Analysen niemals das Bild geben können, was aus regelmäßigen, in kurzen Abständen aufeinander folgenden Bestimmungen der wichtigsten, das Mineralwasser charakterisierenden Bestandteile abgeleitet werden kann. Man darf aber aus einer sich ergebenden Veränderung der vorkommenden Mengen einzelner Bestandteile keiner Mineralquelle einen Vorwurf machen. Ja, es würde unseres Erachtens für die meisten Mineralquellen viel zweckmäßiger sein, wenn diese die Veränderungen in der Zusammensetzung der Quellen offen angeben würden; es würden dann viele Mißerfolge und falsche Beurteilungen einzelner Mineralquellen leichter aus dem Wege geräumt werden können, als jetzt, wo man aus einzelnen, zeitlich weit voneinander liegenden Analysen eine relative Gleichmäßigkeit festzustellen versucht."

„Auch in bezug auf die therapeutische Verwendung dürfte diese Forderung als berechtigt anzusehen sein, denn der Mediziner muß die Beschaffenheit der Mineralwässer nicht nur kennen, wie sie war und sein sollte, sondern muß auch über die Veränderungen auf dem Laufenden erhalten werden."

7. Einfluß der Fassung und Fortleitung auf die Beschaffenheit des Mineralwassers.

Die Fassung eines Mineralwassers im Schoße der Erde, seine Förderung zu Tage und — gegebenenfalls — seine Fortführung von der Förderungsstätte zur Verbrauchsstätte: all das sind Eingriffe, von denen nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden darf, daß sie ohne Einfluß auf die Beschaffenheit des Wassers bleiben werden. Das Material, was hierüber bisher bekannt geworden ist, ist verhältnismäßig gering; immerhin reicht es aus, um ein allgemeines Bild von der Größenordnung jener Beeinflussungen zu entwerfen.

Von Quellen, die in bedeutender Tiefe und mit dementsprechend hoher Temperatur erbohrt sind, ist nicht ohne weiteres anzunehmen, daß sie mit unverändertem Wärmegrade auch zu Tage gelangen. Die Wärmeeinbuße wird je nach den besonderen Verhältnissen verschieden groß sein und im einzelnen von der Geschwindigkeit des Aufstiegs und von der Wärmekapazität der Verrohrung und des angrenzenden Gesteins, daneben natürlich auch von Länge und Querschnitt des Quellenweges abhängen. Die Temperatur des Willibrordus-Sprudels zu Neuenahr[1] beträgt z. B. im Bohrloch in 250 m Teufe 44—46° und am Ausfluß immer noch 35,2°, diejenige des

[1] E. Hintz und L. Grünhut, Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Willibrordus-Sprudels zu Bad Neuenahr. 1907, S. 3 u. 5.

Fontinalis-Sprudels zu Sinzig[1]) in 250 m Tiefe 31°, an der Oberfläche jedoch nur 14,7°.

Auch an gelösten Gasen kann eine Quelle während des Aufstiegs ärmer werden durch Entbindung derselben infolge Herabgehens des Sättigungsdruckes. Ein Beispiel hierfür haben wir bereits auf S. 298 mitgeteilt.

Bedeutsamer sind die *Einflüsse der eigentlichen Fassung.* Sie hat ja in erster Linie die Aufgabe, die Wildwässer von der Quelle fern zu halten, und sie wird das Mineralwasser um so reiner gewinnen lassen, je besser sie diese Aufgabe erfüllt. Bei Bohrlochverrohrungen spielt es deshalb eine wesentliche Rolle, bis zu welcher Tiefe hinab man massive Rohrfahrten, von welcher ab man gelochte oder geschlitzte verwendet, und nicht minder bedeutsam ist die Abdichtung der Verrohrung gegen das angrenzende Gestein und die Güte des Anschlusses der einzelnen Rohrfahrten aneinander. Und man braucht sich nur nochmals dessen zu erinnern, was im vorhergehenden Abschnitt über den Einfluß der hydrostatischen Verhältnisse des gesamten Quellengebietes auf Schüttung und Beschaffenheit der Quelle gesagt wurde und sich zu vergegenwärtigen, in welchem Maße der Einbau einer Fassung diese Verhältnisse beeinflussen und völlig verändern kann, um auch nach dieser Richtung bedeutsame Beziehungen zu sehen. Schließlich erinnern wir noch an die auf S. 308 mitgeteilten Tatsachen über die Umgestaltung des intermittierenden Auslaufes gewisser Säuerlinge zu einem gleichförmigen lediglich durch Drosselung ihres Ausflusses.

Zu solchen Einwirkungen der Fassung gesellen sich die des besonderen Betriebes bei der *Wasserentnahme* hinzu. Sie lassen sich gleichfalls im Zusammenhange mit den Einflüssen auf den hydrostatischen Gesamtzustand übersehen; man versteht in diesem Sinne leicht die oft so überraschenden Veränderungen in der Zusammensetzung einer Mineralquelle bei höherem oder minder hohem Aufstauen durch Verlegung ihres Überlaufes. Besonders groß können solche Veränderungen bei flach gefaßten Quellen sein, die durch Pumpen gehoben werden. Bei ihnen kommt es außerordentlich auf das Verhältnis der durch die Pumpe geförderten zu der freiwillig in die Bohrung nachsteigenden Wassermenge an. Ist erstere größer als letztere, so ist ein trichterförmiges Absenken des Grundwasserspiegels sicher zu erwarten, und was das für die Quelle bedeutet, das lehrt wiederum der vorige Abschnitt. Überdies kann es in solchen Fällen zu dem Äußersten kommen, daß geradezu Grundwasser in das Bohrrohr mit eingesaugt wird. Ist umgekehrt die Pumpenförderung geringer als der Nachschub des Wassers aus der Tiefe, dann tritt Aufstauung des Grundwassers ein, die eine Zunahme der Quelle an Ergiebigkeit und Konzentration erwarten läßt.

Das Pumpen des Wassers läßt bei Säuerlingen einen Rückgang ihres Gehalts an *freiem Kohlendioxyd* infolge der Saugwirkung erwarten. In Wahrheit tritt das bei *guten* modernen Pumpen nur in sehr geringem Maße ein, wie K. *Zörkendörfer*[2]) nachwies. Die Kohlendioxydverluste betrugen dann oft weniger als 1%, während eine Pumpe älterer Bauart mittlere Verluste von 5% und Handpumpen (Flügelpumpen) Verluste von 13—27% hervorbrachten.

Das erschlossene und geförderte Mineralwasser muß nicht selten in kürzeren oder längeren *Leitungen,* zuweilen unter Zwischenschaltung von Wasserspeichern, den Trinkhallen oder Badehäusern zugeführt werden. Auch hierbei sind Tempe-

[1]) E. Hintz und L. Grünhut, Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Fontinalis-Sprudels zu Sinzig am Rhein. 1906, S. 7.

[2]) Zeitschrift für Balneologie 1914/5, 7, 274.

raturverluste unvermeidlich. Beispielsweise kommt das Wasser der Auguste-Viktoriaquelle zu Wiesbaden, das im Quellschacht 50° warm ist, in den Räumen des in etwa 1150 m Luftlinie von ihr entfernt liegenden Badehauses mit 40° an[1]; hier handelt es sich um eine verhältnismäßig flach verlegte Leitung, und in den Wärmerückgang ist der in den Sammelbehältern erfolgende mit eingeschlossen. Das Gasteiner Thermalwasser geht in der 8 km langen Fernleitung von Badgastein nach Hofgastein nur von 46,8° auf 44,9° zurück.[2])

Die Gasverluste in Leitungen werden, wenigstens soweit sie das freie Kohlendioxyd betreffen, teilweise überschätzt. Nach K. Zörkendörfer ist der Kohlendioxydverlust in Leitungen, in denen das Mineralwasser mit natürlichem Gefälle abwärts fließt, bedeutend größer als in solchen, worin es mittels Pumpwerks auf einen höheren Punkt gedrückt wird; in ersteren kann selbst auf kurzen Strecken ein erheblicher Verlust eintreten, auch wenn das Rohr immer voll läuft. Vielleicht macht sich hierbei, im Gegensatz zu den Pumpwerken, bei denen das Wasser unter Druck steht, eine Saugwirkung geltend. In einer 1 km langen Gefälleitung (Gefälle 13 m) beobachtete Zörkendörfer Kohlendioxydverluste von 12—15%; in weit längeren, unter Pumpendruck stehenden Steigleitungen waren sie häufig praktisch gleich Null. Ähnliche verlustlose Fortschaffung des Mineralwassers über lange Leitungsstrecken sind in älterer[3]) und neuerer[4]) Zeit auch in Bad Kissingen festgestellt; P. Haertl[5]) führt die dortigen Erfolge auch auf die besondere Bauart der aufgestellten Pumpen zurück.

In einer Reihe von Fällen hat es sich vorteilhaft erwiesen, bei Steigleitungen, zur Entfernung sich bildender Gassäcke, Entlüftungsrohre anzubringen oder — bei horizontalen Leitungen — solche Gassäcke mittels Luftpumpe abzusaugen.

Bei Schwefelquellen besteht beim Führen des Wassers durch Leitungen die Möglichkeit eines Rückganges des Gesamtschwefels infolge Oxydation. Beispielsweise kommt das Wasser der Schwefelquelle von Allevard (Isère), das am Ausfluß 0,0376 g titrierbaren Schwefel in 1 kg enthält, in der Trinkhalle mit 0,0269 g an.[6]) Und in Nenndorf hatte vor Jahren Y. Schwartz[7]) beobachtet, daß der Gesamtschwefelgehalt des Mineralwassers beim Hinüberdrücken von der Quelle in den Wasserspeicher des Inhalatoriums von 0,059 g in 1 kg auf 0,045 g gesunken war.

Von einem besonders starken Verlust scheint die Emanation betroffen werden zu können. Nach C. Engler und H. Sieveking[8]) geht die Radioaktivität in der 8 km langen Leitung von der Sirnitz im Schwarzwald nach Badenweiler von 11—12 auf rund 8 Mache-Einheiten herunter, und in dem durch die Fernleitung von Badgastein nach Hofgastein gegangenen Thermalwasser konnten sie fast gar keine Radioaktivität mehr finden. Nach den Angaben des österreichischen Bäderbuches[9]) nahm in dieser Leitung die Radiumemanation allerdings nur von 112 auf 84,6 Mache-Einheiten ab.

[1]) R. Fresenius und E. Hintz, Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde 1896, **49**, 8.

[2]) Österreichisches Bäderbuch, 1914, S. 147.

[3]) E. von Gorup-Besanez, Journal für praktische Chemie 1878 [N. F.], **17**, 372.

[4]) R. Fresenius und L. Grünhut, Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Luitpoldsprudels zu Bad Kissingen. 1913, S. 38.

[5]) Allgemeine deutsche Bäderzeitung 1914.

[6]) F. Jacquot und E. Willm, Les eaux minérales de la France. 1894, S. 249.

[7]) Archiv der Pharmazie 1888, **226**, 701.

[8]) Zeitschrift für anorganische Chemie 1907, **53**, 17.

[9]) Österreichisches Bäderbuch 1914, S. 147.

Ein verhängnisvoller Einfluß der Fortleitung durch eine Rohrleitung kann sich ergeben, wenn das Material der Röhren ungeeignet ist und durch das Mineralwasser angegriffen wird. Das ereignete sich z. B. bei einer jetzt nicht mehr gebrauchten Leitung in Wiesbaden. Sie war etwa 700 m lang und bestand aus emaillierten Gußeisenrohren und wurde von dem durch sie hindurchgeschickten Thermalwasser der Schützenhofquelle geradezu gelöst, so daß der Ferro-Ion-Gehalt desselben auf das 16- bis 22fache des ursprünglichen stieg. Außerdem stellten sich infolge der Auflösung des Gußeisens Kohlenwasserstoffe ein, die durch den Geruch deutlich erkannt wurden. Endlich zeigte sich auch Schwefelwasserstoff, für dessen Entstehung die reduzierende Einwirkung der neben Blei zur Dichtung der Röhren an den Verbindungstellen angewandten Hanf- oder Werggeflechte auf das Sulfat-Ion des Mineralwassers verantwortlich gemacht werden konnte. Eine Auswechslung der gußeisernen Röhren durch eine Tonrohrleitung genügte, all diese unangenehmen Einflüsse zu beseitigen.[1]

Von P. Haertl wird neuerdings Phosphorbronze als ein besonders widerstandsfähiges und unangreifbares Material für die Herstellung von Mineralwasserleitungen empfohlen. Über die öfter genannten Holzrohre sind die Meinungen geteilt; immerhin sei bemerkt, daß die mehrfach erwähnte Gasteiner Fernleitung mit solchen ausgeführt ist.

Bei einem Aufenthalte von Mineralwasser in einem Wasserspeicher ist mit einem Verlust an gelösten Gasen, insbesondere an Kohlendioxyd zu rechnen, der sich nach den auf S. 317 entwickelten Gesetzen der Evasion vollziehen, also von der Höhe der Wasserschicht, von der Temperatur und von der abgelaufenen Zeit abhängen muß. Nach K. Zörkendörfers Versuchen ist der Verlust in den oberen Schichten größer als in den tiefen Wasserschichten.

Als letztes Glied in den Veränderungen des in Gebrauch genommenen Mineralwassers gegenüber seinem Urzustand ist schließlich der Absatz von Ockern und Sintern zu nennen, der im Quellenbecken oder Quellenschacht, in Leitungen — namentlich in weiten, vom Wasser nicht in ihrem ganzen Querschnitt erfüllten Kanälen — und insbesondere in Wasserspeichern erfolgen kann. So bedeutend dem Auge die locker schlammigen Massen solcher Absätze zuweilen auch erscheinen mögen, so ist ihre Menge doch recht klein im Verhältnis zu den Wassermassen, denen sie entstammen. Eine praktisch irgend beachtenswerte Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Mineralwassers hat ihre Abscheidung deshalb nur sehr selten im Gefolge; am ehesten käme noch der Rückgang im Ferro-Ion-Gehalt in Betracht.

8. Natürliche und künstliche Mineralwässer.

Die Mineralquellen, die uns die Natur in so großer Fülle und Mannigfaltigkeit bietet, sind seit den ältesten Zeiten viel gebrauchte Heilmittel, und die Stätten ihres Vorkommens wurden frühzeitig Stätten, zu denen Kranke und Erholungsbedürftige von weit her pilgerten. Bei der Beschwerlichkeit des Reisens in vergangener Zeit, bei der Unvollkommenheit der früheren Hilfsmittel zum Abfüllen und Versenden des Mineralwassers mußte dereinst notwendig der Wunsch wach werden, diese natürlichen Heilmittel nachzubilden, um an ihrer statt dem, der ihrer bedurfte, in seiner Heimat möglichst vollkommene Ersatzmittel zur Verfügung zu stellen.

Die erste Erwähnung[2]) eines solchen Gedankens findet sich bei Aldebrandino di Siena, einem aus Siena stammenden Arzte, der anfangs Leibarzt des heiligen

[1]) H. Fresenius, Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde 1886, 39, 40.
[2]) Vgl. E. O. von Lippmann, Chemikerzeitung 1912, 36, 2.

Ludwig, Königs von Frankreich, war und 1287 zu Troyes in der Champagne starb. In seinem 1256 vollendeten „Régime du corps" berichtet er, daß die in der Natur vorkommenden Wässer von der verschiedensten Beschaffenheit seien. Es gäbe z. B. solche, die Schwefel, Alaun, Bittersalz, Natron, Gips, Eisen, Kupfer usw. enthalten, aus den Erdschichten stammend, durch die sie flössen. Alle diese Wässer könne man, so wie sie die Natur liefert, auch künstlich darstellen, das schwefelhaltige z. B. indem man Wasser anhaltend mit Schwefel koche.

Erwägungen dieser Art sind wohl lange rein akademische geblieben, und es ist das Ende des 17. Jahrhunderts herangekommen, ehe man ernsthaft die Verwirklichung solcher Gedanken versuchte. Auch beschränkte man sich zunächst auf die Herstellung künstlicher Säuerlinge, bei welcher dann 1767 Bewley einen großen Fortschritt erreichte, als er das zuzusetzende Kohlendioxyd in besonderen Apparaten außerhalb des Mischgefäßes bereitete. Heilwässer, in der Absicht, sie als Ersatz für bestimmte Naturerzeugnisse (Niederselters, Pyrmont, Spa) zu gebrauchen und demnach anstrebend, die chemische Zusammensetzung der letzteren möglichst getreu wiederzugeben, das unternahm zuerst Torbern Bergman um das Jahr 1770[1] (S. 180). Seitdem ist man von solchem Bemühen nicht mehr abgekommen, und mit dem Abschluß des 18. Jahrhunderts entstehen an mehreren Orten fast gleichzeitig fabrikmäßig arbeitende Betriebe zur Herstellung künstlicher Mineralwässer: in Genf durch Gosse, in Paris durch Paul, in Winterthur durch Ziegler, in Stettin durch Meyer, und über die Erzeugnisse Gosses erstattete die medizinische Gesellschaft zu Paris im Februar 1789 ein günstiges Gutachten.

Den letzten entscheidenden Schritt brachte aber erst das Vorgehen Friedrich Adolf Struves (1781—1840), der ursprünglich Arzt und später Besitzer der Salomonis-Apotheke in Dresden war. Eigene Krankheit und die Unmöglichkeit, die früher an Ort und Stelle gebrauchte Marienbader Kur zu wiederholen, ferner die Erfahrung, daß die nach auswärts versandten Mineralwässer durchaus ungenügende Beschaffenheit zeigten, veranlaßten ihn, kurz nach 1808 an die Herstellung eines möglichst vollwertigen künstlichen Ersatzes heranzugehen.[2] Er berichtet selbst[3], daß er zunächst zahlreiche der damals angebotenen künstlichen Mineralwässer analysiert, immer aber gefunden habe, „daß sie nur die gröberen Züge ihrer Originale wiedergaben, die feineren aber vernachlässigten". Und für sein eigenes Unterfangen machte er sich zum Grundsatz: „Die künstliche Nachbildung einer Quelle darf keinen Bestandteil ausschließen, der in derselben als chemisch gebunden und aufgelöst wahrgenommen ist, und seine Wiedergabe muß in denselben Gewichtsverhältnissen geschehen, die eine sorgfältige chemische Analyse bewährt hat." Die nach solchen Grundsätzen bereiteten künstlichen Wässer bot er mit steigendem Erfolge zum Kurgebrauch in eigenen Anstalten, sogen. „Mineralwasseranstalten" an, deren erste 1820 in Dresden eröffnet wurde und auf die alsbald die Errichtung weiterer in Leipzig, Berlin, Brighton, Königsberg, Warschau, Moskau, Petersburg und Kiew folgte.

Auch heute noch werden, zum Teil in Fabriken, die aus denen Struves unmittelbar hervorgingen, derartige künstliche Mineralwässer für Heilzwecke her-

[1] Bergman schreibt hierüber: „Viele sehen diese Nachahmung für unmöglich an, obschon unstreitig ist, daß es nichts anderes braucht, als die Bestandteile der natürlichen Wässer zu kennen, und daß die Hand, welche dieselben zusammenfügt, an ihrer Wirkung nichts verändern kann." (J. Ziegler, Bemerkungen über gemeines Wasser und besonders über natürliche und künstliche Mineralwasser. Winterthur 1790, S. 37.)

[2] J. Münding, Annalen der Struveschen Brunnenanstalten 1841, I, 1.

[3] Fr. A. Struve, Über die Nachbildung der natürlichen Heilquellen. 2 Hefte. Dresden 1824 und 1826.

gestellt. Die erste Forderung, die man an sie stellen muß, ist die, daß sie eine sorgfältige und in allen Stücken getreue Nachbildung des Naturerzeugnisses sind, das sie ersetzen sollen; sie müssen mit ihm qualitativ und quantitativ durchaus übereinstimmen.

Die künstlichen Mineralwässer haben nicht die freundliche Aufnahme bei den Ärzten behalten, die ihnen vielfach bei ihrem ersten Auftauchen bereitet wurde, und immer wieder begegnet man demselben grundsätzlichen Einwand gegen sie: dem Einwand, daß die selbstverständliche, eben formulierte Grundanforderung nicht nur nicht erfüllt sei, sondern gar nicht erfüllt werden könne.

Es ist wahr, A. Almén[1]) hat in einer vielgenannten Arbeit nachgewiesen, daß damals im Handel vorkommende Erzeugnisse vielfach sehr schlecht bereitet waren. Aber beweist das wirklich mehr, als daß manche oder vielleicht auch viele Fabriken schlecht arbeiteten, beweist es tatsächlich, daß man es gar nicht besser machen kann? Hat nicht später H. Kionka[2]) die Erfahrung gemacht, daß die von ihm untersuchten künstlichen Mineralwässer teilweise recht gut mit den natürlichen übereinstimmten? Wenn man die Möglichkeit der getreuen Nachbildung leugnete, so steckten dahinter ständig jene Vorstellungen vom geheimnisumwobenen Quellengeist, der nur im Laboratorium der Natur erzeugt werde und den man nicht in das Fabrikat hineinbringen könne. Solchen Quellengeist erblickt man teilweise auch jetzt noch in allem neuen, was man von den Mineralquellen erfährt; bald sollten es die Ionen sein, bald die radioaktiven Stoffe, dann die Katalysatoren und jetzt wieder die Edelgase usf. Es ist fast unterhaltend, zu sehen, wie Fr. A. Struve[3]) und wie sein Zeitgenosse Berix[4]) aus Königsberg schon den Kampf gegen Einwände gleicher Art zu führen hatten, wie sie zeigen mußten, daß natürliches Mineralwasser sich nicht langsamer abkühle als künstliches, daß es keine freien elektrischen und magnetischen Strömungen aufweise, daß etwaige elektrochemische Vorgänge bei seiner Bildung ohne Einfluß auf die fertige Mineralquelle hätten bleiben müssen. Auch dagegen wußte sich Struve schon erfolgreich zu wehren, daß die Summe der seinerzeit chemisch erkannten Bestandteile nicht die Möglichkeit ausschließe, sie bei weiterem Fortschreiten in der Erkenntnis der Körper bereichert zu sehen.

Und nun liest man heute wiederum[5]): „Die Chemie kann die organischen Substanzen überhaupt nicht nachahmen. Wie will man die Barégine und ähnliche organische Stoffe künstlich herstellen, die in manchen Schwefelwässern ein Fünftel der festen Bestandteile bilden?“ Man vergleiche hierzu, was es mit Barégin wirklich für eine Bewandtnis hat (S. 297). Und weiter liest man als grundlegenden Einwand auch jetzt noch immer: „Die chemische Analyse der Grundstoffe eines Mineralwassers ist ziemlich zuverlässig, aber die auf Salze umgerechnete ist eine willkürliche, oft irrige Kombination; die hieraus konstruierte Normalanalyse zum Gebrauche für Fabrikanten ist kein getreues Abbild der Wirklichkeit, und dementsprechend ist das schließlich zustande kommende Fabrikat dem Naturprodukte nicht gleichwertig.“

Der Einwand bezieht sich darauf, daß die Mineralwasserfabrikanten zur Herstellung ihrer Erzeugnisse nicht dieselben Salze benutzen, die die in Form einer Salz-

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1875, 8, 130.
[2]) Balneologische Zeitung 1903, 14, 231, 237.
[3]) Über die Nachbildung der natürlichen Heilquellen. Dresden 1824. Erstes Heft, S. 30 ff.
[4]) Die künstlichen Mineralwasser in ihrem Verhältnis zu den natürlichen. Berlin 1830.
[5]) A. Winckler, Reichs-Medizinal-Anzeiger 1913, 38, Nr. 11.

tafel berechnete Analyse des natürlichen Wassers angibt, sondern eine andere betriebstechnisch bequemere Zusammenstellung verwenden, aber natürlich eine solche, die dieselben Kationen und Anionen in derselben Menge enthält, die also auch zu einer Lösung von der gleichen Beschaffenheit führen muß.

Beispielsweise entsteht vollkommen dieselbe Lösung, wenn man einerseits 7,456 g Kaliumchlorid (KCl) und 7,1035 g Natriumsulfat (Na_2SO_4) oder anderseits 5,845 g Natriumchlorid (NaCl) und 8,7135 g Kaliumsulfat (K_2SO_4) zu einem Liter auflöst. In beiden Fällen wird 1 Liter Lösung enthalten:

Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	3,909	g
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	2,300	-
Chlor-Ion (Cl')	3,546	-
Sulfat-Ion (SO_4'') . . .	4,8035	

Und in beiden Lösungen werden sich dieselben Ionen, unter Herausbildung der gleichen Gleichgewichte, zu den gleichen Salzkombinationen von gleichem Dissoziationszustande zusammenlagern müssen, und es ist natürlich auch vollkommen gleichgültig, ob etwa die eine Lösung draußen in der Natur entstand und die andere im Laboratorium eines Chemikers dargestellt wurde.

Es besteht also kein ernsthaftes Hindernis, auf Grund einer genauen, alle Bestandteile umfassenden Analyse ein künstliches Mineralwasser in voller Übereinstimmung mit dem natürlichen herzustellen; es bedarf dazu nur Sorgfalt in der Vorbereitung und Durchführung der Arbeit. In einem frisch bereiteten werden sogar die von Glénard entdeckten Katalysatoren (S. 344) nicht zu fehlen brauchen, die ja Glénard selbst künstlich herzustellen vermochte; und wenn sie dem aufbewahrten mangeln, so mangeln sie nicht weniger auch dem aufbewahrten natürlichen Versandwasser.

Wenn nun dennoch die natürlichen Mineralwässer in der Wertschätzung der sie verordnenden Ärzte und der sie gebrauchenden Heilungsbedürftigen einen wesentlich höheren Rang einnehmen, so ist das auf folgende Gründe zurückzuführen.

Eine, wenn vielleicht auch nicht sehr große Anzahl Mineralwässer ist von einer immerhin bemerkenswerten Konstanz der Zusammensetzung (vgl. z. B. S. 351). Das verleiht ihnen einen besonderen Rang als Heilmittel, weil der Arzt, der sie verordnet, die Gewißheit hat, stets ein und dasselbe Mittel anzuwenden und von ihm deshalb ganz bestimmte Wirkungen mit Sicherheit erwarten darf.

Auch die weit zahlreicheren Mineralwässer, die in ihrer Zusammensetzung erheblichen Schwankungen unterliegen, sind — wenn auch mit Beziehung auf die letzteren noch nicht allseitig genügend chemisch erforscht — so doch dem Arzte des Kurortes in ihrer Heilwirkung bekannt. Ihre Schwankungen sind durch hydrostatische Verhältnisse (S. 354), durch Fassung und Fortleitung (S. 357) bedingt, also durch Faktoren, die, einmal gegeben, nur infolge ungewöhnlicher Verhältnisse wesentlich über das Maß des innerhalb einer langen Praxis erlebten hinausgreifen werden. Die Kenntnis der örtlichen Verhältnisse und die Erfahrung ermöglichen dem Arzt, die Bedeutung der Schwankungen einer Quelle für ihre therapeutische Verwendung einzuschätzen und sie bei seinen dem Patienten erteilten Verordnungen zu berücksichtigen. Die Unabhängigkeit von Einflüssen durch Menschenhand ist also auch in diesem Falle eine wesentliche Voraussetzung der Verwendung des Mineralwassers.

Auf eine absolute, ja nicht einmal auf eine relative Konstanz kann bei künstlichen Mineralwässern nicht ohne weiteres gerechnet werden. Ihre Beschaffenheit hängt nicht nur von den auf wissenschaftlicher Grundlage erteilten, sachdienlichen

Anweisungen des Fabrikleiters ab; sie ist auch abhängig von der Sorgfalt des Arbeiters, der mit ihrer Herstellung betraut ist, und von dem Umfange der Aufsicht, der jener Arbeiter unterliegt. So kann es also, bei aller Voraussetzung des guten Willens, gelegentlich einmal vorkommen, daß ein Erzeugnis hergestellt und in den Handel gebracht wird, das von dem natürlichen völlig abweicht. Wenn wir also auch A. Winckler widersprechen müssen, wenn er die Möglichkeit der Herstellung vollwertiger künstlicher Mineralwässer bestreitet, wenn wir auch anerkennen, daß sehr gute Erzeugnisse im Verkehr sind, so stimmen wir ihm darin bei, daß die unvermeidlichen Unvollkommenheiten jeden technischen Betriebes grundsätzlich die künstlichen Wässer hinter die natürlichen zurückstellen. Freilich scheint uns das, was Winckler in seinem zuletzt angeführten Aufsatz über diese technischen Unvollkommenheiten im einzelnen ausführt, etwas stark grau in grau gefärbt zu sein.

Neben den künstlichen Mineralwässern, die Nachbildungen bestimmt benannter natürlicher sein sollen, hat man wiederholt versucht, andere einzuführen, die nach ärztlichem Rezept bereitet sind. Vorschläge in solcher Richtung sind schon sehr alt[1]); sie sind neuerdings besonders von H. Jaworski[2]) gefördert worden. Mit der Balneologie haben diese Bestrebungen nichts zu tun; wir besprechen sie deshalb hier nicht näher.

Das aber muß hier erwähnt werden, daß schließlich im normalen balneologischen Betriebe Erscheinungen bestehen, die geeignet sind, die Grenze zwischen Naturerzeugnis und Kunstprodukt zu verwischen. Wir nennen da die in gewissen Solbädern benutzten Sinkwerksolen, die durch Einpumpen von Süßwasser in Steinsalzbergwerke gewonnen werden, bei deren Entstehung demnach Menschenhände recht erheblich mitwirken, wenn auch unter Bedingungen, die eine Gleichförmigkeit des Erzeugnisses verbürgen. Wir erwähnen, daß auch nicht wenig Bitterwässer ähnlichen Sinkwerkbetrieben entstammen. — Weit mehr entfernt man sich von der Natur, wenn, wie z. B. auch in Karlsbad oder Marienbad, teilweise verordnet wird, dem ersten Becher Mineralwasser eine dosierte Menge natürlichen Mineralwassersalzes zuzusetzen. Aber schließlich ist das betreffende Salz immer noch ein Erzeugnis aus denselben Quellen, deren Wasser es zur Verstärkung hinzugefügt wird! In manchen Solbädern benutzt man die mit Süßwasser verdünnte Sole zur Trinkkur, in Bex angeblich sogar mit Wasser verdünnte und mit Kohlendioxyd versetzte Mutterlauge. Und wie weit von natürlichen Mineralwässern sind gar die Natroinen und Bitterwässer entfernt, die in einigen Kurorten durch Auflösen bestimmter Salze in den natürlichen Wässern hergestellt und zum Kurgebrauch empfohlen, allerdings von den betreffenden Kurverwaltungen auch als künstliche Wässer anerkannt werden.

Nicht nur bei den für die Trinkkur bestimmten Wässern sind Eingriffe solcher und ähnlicher Art gelegentlich in Gebrauch, sie fehlen auch bei den Bädern nicht. Wir erinnern an die Zusätze von Mutterlaugen und Badesalzen zu natürlichen Mineralbädern, von denen wir weiter unten (Seite 374) noch mehr zu sagen haben, vor allem aber an die künstlichen Kohlensäurebäder.

Für ihre Bereitung kommen im wesentlichen drei Verfahren in Betracht.[3]) Erstens das einfache Einleiten von Kohlendioxyd aus einer Bombe unter Benutzung von

[1]) Vgl. z. B. Ewich, Schmidts Jahrbücher der gesamten Medizin 1865, **126**, 223.

[2]) Wiener medizinische Wochenschrift 1901, Nr. 1 — Wiener medizinische Presse 1902 Nr. 1 u. 2.

[3]) M. Matthes, Balneologische Zeitung 1903, **14**, 129.

Apparaten, die für eine möglichst feine Verteilung und möglichst feine Blasenbildung sorgen sollen. Zweitens verwendet man Apparate, die Wasser unter Druck mit Kohlendioxyd sättigen; dieses übersättigte Wasser dient dann als Stammflüssigkeit, die bei Bereitung der Bäder mit Sole oder mit gewöhnlichem Wasser in passender Verdünnung vermischt wird. Das dritte Verfahren endlich besteht in einer Entwicklung des Kohlendioxydes im Bade selbst aus entsprechenden Chemikalien, teilweise in Gestalt dosierter Tabletten.

Die künstlichen Kohlensäurebäder sind Nachbildungen entsprechender natürlicher Bäder; den neuerdings aufkommenden Sauerstoffperlbädern entspricht kein natürliches Vorbild mehr.

Die Herstellung künstlicher Erzeugnisse beschränkt sich nicht auf die bisher besprochenen, der ärztlichen Anwendung zu Trink- und Badekuren dienenden, sie erstreckt sich auch auf die Bereitung von Erfrischungs- und Luxusgetränken: sogen. kohlensauren Wässern oder Tafelwässern.

Die geringsten unter ihnen sind vollkommene Kunstprodukte, aus destilliertem Wasser oder einwandfreiem Trinkwasser unter Zusatz von Salzen und Einpressen von Kohlendioxyd erzeugt: Selters- oder Sodawasser. Sie haben keinerlei balneologisches Interesse; der Verkehr mit ihnen unterliegt der amtlichen Lebensmittelaufsicht auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes und erlassener Polizeiverordnungen.

Näher stehen uns im Rahmen dieses Buches die Tafelwässer, für deren Bereitung natürliche Säuerlinge als Ausgangsstoff dienen.

Eine Anzahl natürlicher Säuerlinge sind unmittelbar als Tafelwasser brauchbar und als solches auch im Verkehr; andere sind dazu nicht ohne weiteres geeignet, weil sie merkliche Mengen Ferro-Ion enthalten, die vielleicht schon ihren Geschmack beeinflussen, vor allem aber zu Ausscheidungen in der Flasche Anlaß geben, die das Getränk unansehnlich und minderwertig machen. Derartige Wässer arbeitet man seit langem derart um, daß man zunächst durch Aussetzen an die Luft das Ferro-Ion zu unlöslichem Ferrihydroxyd sich oxydieren läßt (Enteisenung, vergl. S. 290), daß man sie hiernach von dem ausgeschiedenen schlammigen Eisenocker trennt und schließlich ihnen das bei all diesen Vorgängen verloren gegangene Kohlendioxyd durch Einpressen neuer Gasmengen wiedergibt. Diese entnimmt man entweder den der Quelle selbst entsteigenden Gasen oder man verwendet natürliches Mofetten-Kohlendioxyd, teilweise wohl auch künstlich gewonnenes Kohlendioxyd.

Die Enteisenung geschah vielfach, und geschieht teilweise heute noch, durch tagelanges Aussetzen des Mineralwassers an die Luft in sogen. Bassins. Solche Arbeitsweise gibt leicht zu erheblichen hygienischen Bedenken Anlaß, denen man durch zweckmäßige Ausgestaltung erfolgreich begegnen kann. So hat man beispielsweise[1] die zementierten Bassins (mit einem ungefähren Inhalt von je 11—17 cbm) in einem gut ventilierten Raum, einer leichten und luftigen Halle, aufgestellt, in der jeder Durchgangsverkehr ausgeschlossen ist. Der Luftwechsel erfolgt durch Fenster, die durch doppelte Drahtgitter verschlossen sind, zwischen denen sich eine dicke Watteschicht befindet. Es soll also nur durch Watte filtrierte Luft eintreten. Außerdem sind die Bassins mit in Holzrahmen eingespannter Leinwand überdeckt.

Anderorts hat man versucht, die Gefahr einer Verunreinigung des Wassers, die bei unsorgfältiger Bassinarbeit nur zu leicht besteht, dadurch zu vermeiden, daß man in geschlossenen Apparaten durch Durchblasen filtrierter Luft enteisent und sodann über geschlossene Kiesfilter filtriert. Schließlich sind neuerdings Ver-

[1] E. Hintz, G. Frank, H. Kionka, Der Apollinarisbrunnen. Beiträge zur Beurteilung seiner chemischen, pharmakologischen und therapeutischen Bedeutung. (Ohne Jahr.) S. 3.

fahren in Betrieb gekommen, bei denen man, gleichfalls in geschlossenen Apparaten, die Enteisenung des Wassers mit ozonisierter Luft vornimmt und gleichzeitig, mit Hilfe der keimtötenden Wirkungen des Ozons, eine Sterilisierung bewirkt. Die Filtration erfolgt gleichfalls innerhalb geschlossener Behälter. Von wesentlicher Bedeutung ist für die Ozon verwendenden Verfahren die Wahl eines geeigneten Materials für den Bau der Apparate.

Wie Untersuchungen von E. Bonjean[1] sowie von E. Hintz[2] ergaben, beschränkt sich die chemische Veränderung des Mineralwassers bei der Enteisenung wirklich fast nur auf die Abscheidung des Ferro-Ions; alle übrigen Veränderungen, auch die am ehesten noch quantitativ merkliche Verminderung an Calcium-Ion durch Ausfallen als Karbonat, sind praktisch bedeutungslos, selbstverständlich abgesehen von dem Verluste des Kohlendioxyds, der ja nachträglich wieder gut gemacht wird.

Bei der Bereitung derartiger Tafelwässer aus natürlichen Säuerlingen hat man sich zuweilen nicht nur mit Enteisenung und Wiedereinpressung von Kohlendioxyd begnügt, man hat teilweise überdies noch Kochsalz zugesetzt, manchmal auch noch andere Salze als Zusatz gegeben. Die Frage, ob derartig bereiteten Erzeugnissen die von ihnen früher beanspruchte Bezeichnung „natürliches Mineralwasser" zusteht, ist seinerzeit durch Reichsgerichtsurteil vom 7. Dezember 1900[3] in einem Prozeß gegen die Apollinaris-Gesellschaft verneint worden. Hier wurde die Rechtsnorm festgelegt, „daß im geschäftlichen Verkehr unter natürlichem kohlensauren Mineralwasser ein Mineralwasser verstanden wird, welches im wesentlichen unverändert so in den Handel kommt, wie es der Quelle entsprungen ist".

Hierdurch ist es fortan ausgeschlossen, Tafelwässer der in Rede stehenden Art als „natürliche" zu bezeichnen, wohl aber gilt es, die Frage zu entscheiden, inwieweit es zulässig sei, neben einer gehörigen Deklaration der vorgenommenen Veränderungen auch auf die natürliche Herkunft des die Grundlage bildenden Wassers in seiner Bezeichnung hinzuweisen. Abmachungen hierüber lagen zunächst in den von E. Hintz[4] vorbereiteten sogen. Genfer Beschlüssen vom 7. Januar 1901 und Frankfurter Abmachungen vom 21. November 1905[5] vor. An ihre Stelle sind seitdem die sogen. Nauheimer Beschlüsse vom 25. September 1911 getreten, welche der Verein der Kurorte und Mineralquelleninteressenten Deutschlands, Österreich-Ungarns und der Schweiz im Anschluß an ein Referat von L. Grünhut[6] angenommen hat. Wir brauchen sie an dieser Stelle nicht vollständig abzudrucken und heben nur hervor, daß sie unbedingte Deklaration fordern und im übrigen den Grundsatz in den Vordergrund stellen, daß auch unter Deklaration die Bezeichnung „natürlich" nur gebraucht werden dürfe, wenn durch den vorgenommenen Eingriff die Natur des Wassers nicht dem Wesen nach verändert worden ist. Wird beispielsweise einem natürlichen Säuerling noch Kohlendioxyd zugesetzt, so ist das abgefüllte Wasser zu bezeichnen als „natürliches Mineralwasser mit Kohlensäure versetzt". Wird Mineralwasser, das von Natur aus weniger als 1 g freies Kohlendioxyd in 1 kg enthält, mit Kohlensäure übersättigt, so ist es zu bezeichnen als „Tafelwasser aus natürlichem Mineralwasser — (evtl. der Quelle X) — unter Zusatz

[1] Bulletin de la société chimique de Paris. 1903 (3 sér.), 29, 137.
[2] a. a. O. S. 4.
[3] Balneologische Zeitung 1901, 12, 169.
[4] Zeitschrift für öffentliche Chemie 1901, 7, 447.
[5] Beide abgedruckt in Balneologische Zeitung 1911, 22, 142.
[6] Balneologische Zeitung 1912, 23, 70.

von Kohlensäure befreiter". Natürliche Säuerlinge dürfen nach dem Enteisenen und Versetzen mit Kohlensäure als „Natürliches Mineralwasser, enteisent und mit Kohlensäure versetzt" bezeichnet werden. Hingegen macht jeder Zusatz von Salzen oder Salzlösungen und jeder andere Eingriff als Kohlensäurezusatz und Enteisenung ein natürliches Mineralwasser zu einem künstlichen, das dann im Verkehr als solches bezeichnet werden muß.

9. Mineralwasserversand.

Von wesentlichster Bedeutung für den Versand ist das Abfüllen des Mineralwassers. Hierbei ist in Betracht zu ziehen die Beschaffenheit der zum Abfüllen verwendeten Gefäße und der benutzten Verschlüsse.

Gefäße.

In früherer Zeit waren hauptsächlich Steingutkrüge in Gebrauch und zwar durch Handbetrieb erzeugte; diese hatten den Vorzug, eine rauhe Innenfläche zu besitzen, an welcher sich Eisenausscheidungen festhaftend niederschlugen. Die Krüge sind allgemein und immer mehr durch Glasflaschen verdrängt worden, und so weit sie sich gehalten haben, dürften vielfach anstelle der im Kleinbetrieb mit der Hand hergestellten, mit Maschinen fabrizierte Steinkrüge getreten sein, welche auf der Innenseite wesentlich glatter sind, also die früher bei schwach eisenhaltigen Mineralwässern geschätzte Eigenschaft nicht mehr besitzen[1].

Die Glasflaschen sollen aus widerstandsfähigem, gut gekühltem Glas hergestellt sein. Neuerdings werden dieselben fast durchweg rein maschinell nach dem Owens-Verfahren erzeugt. Diese Flaschen bieten größere Gewähr für gleichen Inhalt und gleiches Gewicht. Die heute beliebten flachen Böden der Mineralwasserflaschen erleichtern eine sorgfältige Reinigung. Bei stark kohlensäurehaltigen Mineralwässern läßt man häufig nach der Flaschenmündung zu den Hals etwas konisch zusammenlaufen, damit ein Heraustreiben des Korkstopfens durch die Beschaffenheit des Flaschenhalses verhindert wird.

Einerlei, welche Gefäße zur Verwendung gelangen, muß man stets fordern, daß dieselben nur gut gereinigt, auf entsprechenden Spülmaschinen vorbehandelt, zum Abfüllen benutzt werden. Bereits benutzte, zur Neufüllung eingesandte Gefäße müssen vor erneuter Ingebrauchnahme einer besonders sorgfältigen Reinigung, unter Nachprüfen der Reinheit, unterworfen werden; bei Krügen ist eine Durchleuchtung mit eingesenkter elektrischer Glühlampe erforderlich, um vorhandene Fremdkörper (Stopfenreste usw.) zu erkennen.

Verschlüsse.

Der früher fast allein angewandte Verschluß, der Korkstopfen, ist auch heute noch vielfach in Benutzung; er kann jedoch nicht mehr als konkurrenzlos bezeichnet werden.

[1] Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten von Wasserabfüllungen in Steingutkrügen und Glasflaschen hat H. Paschner (Zeitschrift f. Balneologie 1910/11, S. 263) ausgeführt. Er kommt zu dem Schluß, daß der Vorzug, welchen Steinzeugkrüge gegenüber Glasflaschen in bezug auf Schutz ihres Inhalts gegen Erwärmung zu besitzen scheinen, im wesentlichen dadurch vorgetäuscht wird, daß die Krüge mehr Inhalt haben und wesentlich schwerer sind, als die Flaschen, daher auch mehr Wärme bei der Temperaturerhöhung aufnehmen müssen. Sonstige Vorzüge der Krüge, welche die Nachteile der größeren Schwere derselben und die Schwierigkeit ihrer sicheren Reinigung aufwiegen könnten, wurden nicht gefunden. Im Speziellen besteht kein Unterschied im Verhalten beider Gefäße gegenüber radioaktiven Substanzen.

Die Korkstopfen, vor allem geringere Qualitäten, liefern aus Poren und Furchen Korkmehl; diese Eigenschaft ermöglicht und erleichtert die Übertragung organischer Substanz an das abgefüllte Mineralwasser und führt dadurch unerwünschte Veränderungen desselben herbei. Dieser Übelstand läßt sich bessern, bei guten Korken mit tadellosem Spiegel fast beseitigen, wenn man vor Gebrauch die Korke zwischen Walzen quetscht und mittels Zentrifugen das gelockerte Korkmehl abschleudert. Weiter hat man im Verfolg desselben Zieles die Korkstopfen paraffiniert oder mit Unterlagen versehen, welch letztere die Berührung der Korkfläche mit dem abgefüllten Mineralwasser verhindern sollen. Als solche Unterlagen sind im Gebrauch, bzw. vorgeschlagen, Stanniol und Cellophane (Acetylcellulose); die Schwierigkeit bei der Anwendung besteht darin, daß es nicht immer gelingt, diese Unterlagen, die Korkfläche richtig bedeckend, in den Flaschenhals einzuführen, indem häufig mehr oder minder erhebliche Verschiebungen der Unterlagen, die Korkfläche teilweise freigebend, erfolgen.

Gebrauchte Korke, welche in großen Mengen im Althandel vorkommen, dürfen unter keinen Umständen zum Abfüllen von Mineralwasser verwendet werden. Im gleichen Sinne sind zu bewerten aus gebrauchten größeren hergestellte kleinere Korke.

Die zur Benutzung gelangenden Korke sind vor Gebrauch einzuweichen und zwar in öfter zu erneuerndem kalten Wasser, am besten, indem man sie in einem verzinnten Drahtsieb unter eine Brause bringt und wiederholt überbraust. Das Einweichen wird zweckmäßig etwa 2 Stunden dauern. Die gut abgetropften Korke bringt man bald zur Verwendung oder verwahrt sie staubsicher auf, jedoch keinesfalls länger als einen Tag. Ein Brühen der Korke, wie es früher häufig geschah, ist nicht zweckmäßig, weil dieselben zwar zunächst weich und elastisch werden, diese guten Eigenschaften aber schnell verlieren. Das heiße Wasser laugt ferner aus dem Kork Gerbsäure aus und verändert ihn in nachteiliger Weise. Wird ein auf letztere Art vorbehandelter Kork durch die Korkmaschine bei dem Stopfen zusammengepreßt, so liefert er eine braune Flüssigkeit, welche nachteilig auf die Haltbarkeit des abgefüllten Mineralwassers einwirken kann.

Man hat weiter die Flaschenhälse an der Mündung besonders geformt mit entsprechenden Einkerbungen versehen und nun fest haltende Kappen aus dünnem Metall mit Maschinen angebracht, welche den Verschluß durch Andrücken einer dünnen Korkplatte, in der Regel mit einer Stanniolunterlage, an die Flaschenmündung bewirken. Geöffnet werden diese Abfüllungen, indem man den haltenden Metallstreifen durchreißt (u. a. Goldy-Verschluß) oder indem man den Verschluß mit einem an die Metallkappe anzusetzenden Öffner entfernt (Kropfenverschluß, Crownkork). Diese Abfüllungen bieten den Vorteil, daß man eine Berührung des Mineralwassers mit dem Kork tatsächlich ausschließen und dadurch eine Aufnahme organischer Substanz vermeiden kann. Neuerdings kommen auch Steingutgefäße mit entsprechend geformten Halse vor, so daß auch bei diesem der Metallklappenverschluß verwendbar wird.

Zu erwähnen sind noch die Rileystopfen, in als Schraubenmuttern gegossene Flaschenhälse eingeschraubte und mit Weichgummiring gedichtete Hartgummistopfen, und die Glas- und Porzellanverschlüsse, wie solche auf den sogenannten Patentflaschen bei dem Abfüllen von Bier Verwendung finden. Die Dichtung wird entweder, wie bei den Bierflaschen, durch einen Gummiring bewirkt, oder es sind die Porzellanstopfen mit fest anschließenden, überziehenden Korkscheiben versehen.

Diese letzteren Abfüllgefäße sind für wiederholten Gebrauch bestimmt, bieten aber nie volle Gewähr für einwandfreie Abfüllung, da die Reinigung der Gummiringe und Korkscheiben entschieden erschwert ist, außerdem durch die Gummiringe leicht Geschmack übertragen wird.

Abfüllen.

Das Abfüllen muß so geschehen, daß das Mineralwasser in langsamem Strom aus einer gegen den Füllenden geneigten Abfüllröhre auf den Boden des Gefäßes geleitet wird, und daß in dem Maße, in welchem der Krug oder die Flasche sich füllt, das Gefäß durch Senken entfernt wird. Das Mineralwasser soll also möglichst nahe unter dem Wasserspiegel des Gefäßes zum Auslauf kommen. Die Gefäße sind möglichst vollständig zu füllen und sofort zu verschließen.

Hat das Mineralwasser eine höhere Temperatur, so ist es zunächst auf die Temperatur des Füllraumes abzukühlen, um einem Luftansaugen in den abgefüllten, verstopften Gefäßen durch Kontraktion des Wassers vorzubeugen.

Das abgefüllte Wasser, welches zu Ausscheidungen geneigt ist, lagert man zweckmäßig in Räumen, welche einem Temperaturwechsel möglichst wenig ausgesetzt sind, und mustert nach entsprechender Zeit die Flaschen durch, indem man nur nicht flockig getrübtes Wasser zum Versand bringt. Eine Durchsicht der Flaschen vor Versand unter Vorhalten einer hell leuchtenden Gas- oder elektrischen Flamme, ist stets angezeigt, um nicht nur Ausscheidungen, sondern auch Unreinigkeiten oder Glassplitter zu erkennen und damit behaftete Flaschen von dem Versand auszuschließen.

Es wird nur in den allerwenigsten Fällen möglich sein, ein Mineralwasser ohne jede Veränderung abzufüllen. Der im Augenblick des Ausfließens vorhandene Gehalt an freier Kohlensäure wird bei dem Abfüllen eine Einbuße erleiden. Vorhandener Schwefelwasserstoff wird während des Lagerns meistens rasch der Oxydation anheimfallen. Vorhandene Radium-Emanation wird nach kurzer Zeit sehr erheblich abnehmen bzw. völlig verschwinden. Schließlich werden Stoffe, welche zur Ausscheidung geneigt sind, sich in geringen Mengen oder vollständig niederschlagen, entweder in dem Wasser verteilt als Niederschlag, bzw. Flocken oder einen fest haftenden Überzug auf der Gefäßwand bildend.

In letzterer Hinsicht bieten vor allem die eisenhaltigen Mineralwässer große Schwierigkeiten.

Bei den Tafel- und Luxuswassern behilft man sich entweder mit der Enteisenung (Apollinaris enteisent bereits bei einem Eisengehalt des natürlichen Mineralwassers, welcher 0,00072 g Ferro-Ion in 1 kg entspricht), oder man trachtet durch Lagern langsame Ausscheidung des Eisens herbeizuführen und so möglichst fest an der Gefäßwand haftende Überzüge zu erhalten, welche bei dem Ausgießen nicht oder nur wenig stören. Letzteres Vorgehen bedeutet durch die verursachte Mehrarbeit eine Erschwerung des Betriebes.

Günstig wirkt hierbei der Verzicht auf den Korkstopfen und der Übergang zu den neuen Verschlüssen, welche das Mineralwasser nicht mehr mit der Korksubstanz in Berührung kommen lassen, und bei deren Anwendung nur ein sehr geringer, von Wasser nicht erfüllter Raum in den Flaschen verbleibt[1].

[1] Für den Export wird man wegen der wechselnden Temperaturen, welchen die Sendungen unter Umständen ausgesetzt sind, auf den vollen Korkstopfen nicht verzichten können.

Wichtig ist, daß eisenhaltigen Mineralwässern jede Beeinflussung durch Sauerstoff bzw. atmosphärische Luft enthaltende Süßwässer mittels der Fassung ferngehalten wird.

Interessant sind Untersuchungen bezüglich schwach eisenhaltiger alkalischer Säuerlinge, welche Th. Wilhelm Fresenius[1]) ausgeführt hat. Er fand bei Abfüllungen von Salzbrunner Oberbrunnen, Emser Kränchen, Kgl. Selters und Wildunger Helenenquelle, daß der Gehalt an Ferro-Ion der betreffenden Mineralwässer bei Empfang ein so unerheblicher war, daß man das Eisen bereits vor Eintreffen der Abfüllungen als praktisch völlig ausgeschieden betrachten mußte. Die vier untersuchten Mineralwasserabfüllungen enthielten ursprünglich, auf Ferrohydrokarbonat berechnet, in abgerundeten Zahlen:

Salzbrunner Oberbrunnen	0,0018	g in 1 kg
Emser Kränchen	0,0024	„ „ 1 „
Königlich Selters	0,0074	„ „ 1 „
Wildunger Helenenquelle	0,0087	„ „ 1 „

Viel wesentlicher, geradezu schädigend kommt die eintretende Enteisenung auf der Flasche für die Kurbrunnen, für die sogenannten Stahlquellen, in Betracht, welche wegen ihres Eisengehaltes verordnet werden. C. Binz[2]) hat darauf hingewiesen, daß die durch Ausscheidungen verursachten Verluste in verschiedenen Abfüllungen desselben Eisensäuerlings, also in verschiedenen Flaschen, zwischen 1,4 und 97,1% schwanken, und daß der Verlust an Kohlendioxyd in verschiedenen Flaschen wechselnd, nicht als die einzige Ursache für diesen Rückgang des Eisengehaltes zu betrachten ist. Er hält weiter für beeinflussend die Beschaffenheit des Korks und des Glases, die Wärme bei dem Füllen und bei dem Aufbewahren.

O. Adler[3]) hat bei Versuchen mit dem Wasser der Eisenquelle in Karlsbad[4]) in den Eisenablagerungen des Mineralwassers spirillenartig gewundene, häufig ineinandergeringelte Mikrobenfäden, zopfartige Gebilde darstellend, gefunden. Diese eisenspeichernden Organismen, welchen Adler die mangelhafte Haltbarkeit der Eisenwässer zuschreibt, hat er auch in den Abfüllungen anderer Quellen Deutschlands, Österreichs, Frankreichs, Belgiens und der Schweiz festgestellt. Er ist der Anschauung, daß selbst bei vorsichtigster Füllung die Eisenausscheidungen eintreten werden, da die Organismen autochthon sind.

Adler hat deshalb zu einer Sterilisierung geraten. Er empfiehlt in sterilisierte Flaschen abzufüllen und luftdicht verschlossen 1—2 Stunden auf 60° C und höher zu erhitzen.

In einer späteren Abhandlung macht Adler[5]) weitere eingehende Angaben. Er hat das Wasser von 41 Quellen in Abfüllungen untersucht, von denen 40 einen Niederschlag zeigten, welcher bei kohlensauren Wässern der Hauptmenge nach aus Ferrohydroxyd bestand. Bei 23 Quellen zeigten die abgefüllten Flaschen außerdem fest anhaftende Anlagerungen von Ferrihydroxyd an der Glaswand. Bei 25 Quellen konnten

[1]) Veröffentlichungen der Zentralstelle für Balneologie 1913, 2, 65.
[2]) Deutsche med. Wochenschr. 1901, 27, 222.
[3]) Deutsche med. Wochenschr. 1901, 27, 431 und 916.
[4]) Die Eisenquelle in Karlsbad ist eine in der Schüttung stark und auch in der Temperatur schwankende Quelle — 0,027 g Ferro-Ion in 1 kg enthaltend — bei geringem Gehalt an freiem Kohlendioxyd. Festschrift zur 74. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte. Karlsbad 1902, 4, 105 u. Österr. Bäderbuch. 1914, S. 290. (Vergl. auch S. 371.)
[5]) Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. II. Abteilung 1904, 11, 215 und 277.

bei der mikroskopischen Untersuchung des Niederschlags stets Organismen nachgewiesen werden; bei 12 fand sich als eisenspeichernder Organismus Gallionella ferruginea Ehrenberg; von den übrigen in demselben Sinn in Betracht kommenden Organismen ergab sich bei 2 Quellen Cladothrix dichotoma Cohn und bei einer Quelle Leptothrix ochracea Kützing. Pilzhyphen fanden sich bei der Untersuchung der Niederschläge von 7 Quellen.

Adler spricht sich dahin aus, daß die Gallionella ein in der Natur häufig vorkommender und weit verbreiteter Organismus ist. Nach seiner Meinung speichert die Gallionella nicht etwa die Hauptmasse des den Niederschlag bildenden Ferrihydroxyds, sondern nur ein kleiner Teil desselben kommt als Inkrustation der Gallionella vor; ein weiterer Teil ist in kleinen Klümpchen in das Gewirr der Organismen eingelagert, der größte Teil des Niederschlags hat aber scheinbar mit der Gallionella gar nichts zu tun.

Adler glaubt, daß die Eisenausscheidung einen langsam vor sich gehenden Prozeß darstellt, welcher durch die Anwesenheit der Gallionella ferruginea eine erhebliche Beschleunigung erfährt.

Wir sind allgemein der Anschauung, daß es gelingt, schwach eisenhaltige alkalische Säuerlinge, aus einwandfrei gefaßten Quellen stammend, für den Gebrauch zufriedenstellend abzufüllen, wenn man folgende Gesichtspunkte zu wahren bestrebt ist:

1. Dem Wasser der an sich keimfreien Quelle sollen bei den durch das Abfüllen bedingten Manipulationen Keime von Organismen fern gehalten werden. Es ist auf äußerste Reinlichkeit der gut gelüfteten Arbeitsräume zu halten. Es ist der gut geleitete maschinelle Betrieb der Handarbeit vorzuziehen; es sind die strengsten Anforderungen an Reinheit der Flaschen und des zur Reinigung derselben benutzten Spülwassers zu stellen. Wenn entsprechende Mengen Mineralwasser zu Gebot stehen, ist es zweckmäßig, die Flaschen kurz vor der Benutzung mit Mineralwasser auszuspülen oder möglichst trocken zu verwenden.

2. Bei dem Abfüllen des Mineralwassers soll jedes Durchmischen mit Luft vermieden werden. Das Mineralwasser muß also stets eben unter dem Wasserspiegel in die Flaschen eingeführt werden. Sollte durch außergewöhnlich niederen Barometerstand der Gehalt an freiem Kohlenoxyd stark beeinträchtigt sein, so setzt man zweckmäßig das Abfüllen aus.

3. Zu dem Verschließen der möglichst weit gefüllten Flaschen sollen die neuen Korkplattenverschlüsse mit Stanniolunterlage verwandt werden, welche eine Berührung der Korkscheibe mit dem Wasser vermeiden[1].

4. Die Füllung und Lagerung des Mineralwassers soll bei möglichst gleichmäßiger Temperatur geschehen, damit ein Luftwechsel in der Flasche, Verlust von Kohlendioxyd und Eindringen von atmosphärischer Luft, vermieden wird.

5. Ein Durchmustern der abgefüllten Flaschen vor Versand und ein Ausscheiden flockig getrübter Flaschen ist ein Erfordernis.

Bei sorgfältiger Arbeit und entsprechendem Lagern wird dann bei einem sehr hohen Prozentsatz der abgefüllten Flaschen der die Glaswand bedeckende Überzug sich festhaltend abgeschieden haben, und wird nur bei Flaschen in geringerer Zahl eine störende Trübung durch Eisenflöckchen zu beobachten sein. Allgemein günstig wird wirken, wenn relativ viel Glasfläche auf die Wassermenge entfällt, was bei kleinen Flaschen im Gegensatz zu großen der Fall ist.

[1] Daß der Kork bzw. die in demselben enthaltenen und ausgelaugt werdenden Bestandteile eine Rolle spielen, beweist deren eintretende Schwarzfärbung bei direkter Berührung mit dem Wasser.

Bei Kurbrunnen, welche wegen ihres Eisengehaltes verordnet werden, bei denen also die vollständige oder fast vollständige Verhinderung der Ausscheidung ein unbedingtes Erfordernis ist, geben verschiedene erprobte Verfahren durchaus zufriedenstellende Resultate. Voraussetzung für einen guten Erfolg ist jedoch stets eine einwandfreie Fassung der Quelle, sicherer Ausschluß von Sauerstoff bzw. atmosphärischer Luft oder gar keimhaltigem Grundwasser.

Der Ambrosiusbrunnen in Marienbad (0,058 g Ferro-Ion in 1 kg) wird nach dem Verfahren Zöchners (Marienbad) mit Erfolg abgefüllt, indem man die Füllung unter vollständigem Ausschluß der Luft vornimmt. Durch eine sinnreiche Einrichtung an der Füllmaschine wird bewirkt, daß während der Verkorkung ein Teil des Mineralwassers aus der Flasche verdrängt wird. Es sitzt alsdann der Kork direkt auf der Flüssigkeit, so daß jede Luftschicht zwischen Kork und Flüssigkeit vermieden wird. Derartige Abfüllungen des Ambrosiusbrunnens, einer der eisenreichsten Quellen Europas, haben sich nach fast 2 Jahren noch als gebrauchsfähig erwiesen.

Der Lamscheider Stahlbrunnen, 0,025 g Ferro-Ion in 1 kg, wird mit bestem Erfolg gefüllt in der denkbar einfachsten Weise. In die mit peinlichster Sorgfalt gespülten Flaschen läßt man das Wasser langsam einlaufen und verschließt die Füllungen mit Korken bester Qualität, die einen porenfreien Spiegel besitzen. Die Korke werden zuvor mit kaltem Wasser wiederholt gespült und dann in Netzen unter Wasserzulauf in einer Zentrifuge geschleudert, bis das Wasser rein abläuft; zur Entfernung des anhaftenden Wassers wird in der Zentrifuge weiter geschleudert und hierauf die gebrauchsfertigen Korke bis zum Gebrauch in den Netzen in einem Schranke frei aufgehängt aufbewahrt.

Sitzt einem Mineralwasser nicht keimfreies, eisenhaltiges Grundwasser zu, so zeigen sich die Schwierigkeiten, auf welche Adler hingewiesen hat, die auch sonst bekannt gewesen und empfunden worden sind. Derartige Mineralwässer zeigen sehr rasch ein Opalisieren, welches in eine weiße Trübung übergeht, schließlich den ockerfarbigen Niederschlag liefernd[1]. Den Vorschlag, solche Mineralwässer zu sterilisieren, hat Adler in der letzten Veröffentlichung nicht aufrecht erhalten, da er selbst zugibt, daß die Sterilisation durch Erhitzen der abgefüllten Flaschen in der Praxis zu große Schwierigkeiten bereiten würde.

---

[1] Zu den Versuchen von Adler möchten wir noch bemerken, daß er vor allem mit der Karlsbader Eisenquelle gearbeitet hat, in welcher nach seiner Angabe Gallionella nahezu in Reinkultur vorkommt. Die Eisenquelle ist nach E. Ludwig (Österreichisches Bäderbuch 1914, Seite 290.) wie folgt zusammengesetzt:

In einem Kilogramm des Mineralwassers sind enthalten:

Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,0002	g
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	0,0036	„
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,04387	„
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,00452	„
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,02748	„
Chlor-Ion (Cl')	0,008	„
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,0867	„
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	0,03725	„
	0,211	g
meta-Kieselsäure (H_2SiO_3)	0,0369	„
	0,248	g

Dieses Wasser wird von Ludwig als Eisenkarbonat-Vitriolquelle bezeichnet.

Die Zusammensetzung der Eisenquelle weicht so weit und so wesentlich von derjenigen der eigentlichen Karlsbader Quellen ab, daß man ihr Wasser in Rücksicht auf den vitriolischen

Bei an Kohlendioxyd armen, eisenhaltigen Mineralwässern wäre es entschieden das richtigste, zunächst die Flaschen zur Luftverdrängung mit Kohlendioxyd zu füllen und dann erst in die mit Kohlendioxyd gefüllte Flasche das Mineralwasser einfließen zu lassen, da zweifellos vorhandene Luft die Haltbarkeit des eisenhaltigen Mineralwassers beeinträchtigt.

Einrichtungen, welche dieses Ziel verwirklichen, sind in mannigfacher Form vorgeschlagen worden.

Besonders erwähnen wollen wir noch die Füllmethode von Göke (Ölsnitz)[1], bei welcher der Vakuumfüllapparat mit einer Verkorkmaschine direkt in Verbindung steht. Die in der Flasche enthaltene Luft wird zunächst durch einige Pumpenzüge nach Möglichkeit entfernt und dann das Kohlendioxyd zur Luftverdrängung aus einem Gasometer einströmen gelassen, worauf sofort die Füllung und Verkorkung erfolgt. Das zur Beseitigung der in der Flasche befindlichen Luftreste benutzte Kohlendioxyd wandert immer wieder in den Gasometer zurück, weshalb sich in diesem das Gas an Luft anreichert, mit der Zeit für den gedachten Zweck nicht mehr geeignet ist und dann eines Ersatzes bedarf.

Allgemeine Regeln für die Abfüllung eisenhaltiger Mineralwässer lassen sich, wie sich aus Vorstehendem ergibt, schwer aufstellen. Man muß vor allem eine Beeinflussung der Mineralquellen durch nicht keimfreies Grundwasser zu verhindern suchen. Der Beschaffenheit des vorliegenden Mineralwassers ist die Abfüllmethode anzupassen, weshalb von Fall zu Fall und an Hand des Versuchs und der Erfahrung entschieden werden muß. Zusätze organischer Säuren oder deren Salze zur Verhinderung der Eisenausscheidung ziehen wir nicht in Betracht, da ein derartiges Vorgehen zu beanstanden ist.

Bei Abfüllungen schwach eisenhaltiger, alkalischer Säuerlinge kommt es auch vor, daß sie vollkommen klar bleiben, daß aber bei dem Öffnen der Flasche sich ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt. Derartige Vorkommnisse sind auf Reduktionswirkungen zurückzuführen. Sulfat-Ion ist in Sulfid-Ion umgewandelt worden, wobei das freie Kohlendioxyd Schwefelwasserstoff in Freiheit setzte. Ob diese Reduktionswirkung auf organische Substanzen oder auf Bakterienwirkung zurückgeführt werden muß, ist mit Sicherheit nicht entschieden.

Tritt Schwefelwasserstoff in der angedeuteten Weise in einem arsenhaltigen Wasser auf, so können sich gelbe Flöckchen von Arsentrisulfid bilden. Erwähnen wollen wir noch, daß nach Adler in den arsenhaltigen Eisenvitriolquellen Pilzfäden vorkommen, welche auch eine eisenspeichernde Wirkung ausüben.

Schließlich ist noch die mögliche Ausscheidung von Calzium-Ion und Magnesium-Ion in abgefüllten Mineralwässer zu besprechen. Man hat früher angenommen, daß bei Säuerlingen bei dem Lagern auf der Flasche Ausscheidungen zu erwarten wären und dadurch ein Verlust der bei erdigen Mineralwässern therapeutisch wichtigen Bestandteile eintreten würde. Nach Versuchen von Th. Wilhelm Fresenius weist E. Hintz[2]) darauf hin, daß bei der Untersuchung alkalischer Säuerlinge mit hohem

Charakter als jedenfalls stark durch Grundwasser aus moorigen Schichten beeinflußt betrachten muß.

Diese Auffassung wird bestärkt durch eine Angabe von Göttl 1853 (Festschrift zur 74. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, Karlsbad 1902, 1, S. 165). Nach ihm waren bei 0,364 g in 1 kg festen Bestandteilen 0,035 g in 1 kg organische Substanzen in der Eisenquelle vorhanden; bei Ludwig fehlt eine Angabe hinsichtlich des Vorhandenseins organischer Substanzen.

[1]) Österr. Bäderbuch 1914, S. 150.

[2]) Veröffentlichungen der Zentralstelle für Balneologie 1913, 2, 54.

Gehalt an Calzium- und Magnesium-Ion ein solcher Verlust, eine derartige Ausscheidung nicht erfolgte, denn der Gehalt erwies sich in Abfüllungen der Helenenquelle Wildungen, nachdem dieselben einen Monat gelagert hatten, unverändert. Es ist dies als ein sehr beachtenswertes Resultat zu bezeichnen, da die Helenenquelle, auf die Hydrokarbonate der Erdalkalimetalle berechnet, 3 g in 1 kg enthält, also einen sehr hohen Gehalt aufweist.

Im Anbruch befindliche Abfüllungen solcher stark erdiger Mineralwässer sind geneigt in dem Maße, in welchem sie Kohlendioxyd verlieren, Ausscheidungen zu geben. Es zeigen sich dann in der obersten Schicht des Mineralwassers in der angebrochenen Flasche weißliche Trübungen bzw. kristallinische Ausscheidungen.

Das Auftreten eines muffigen Geschmacks bei Mineralwässern behandeln wir nicht weiter, da ein solcher stets auf einen schlechten Kork zurückzuführen ist, also bei entsprechender Sorgfalt ohne weiteres vermieden werden kann.

Zum Schluß möchten wir noch die Bedeutung des Mineralwasserversandes klarstellen. Die mitgeteilten auf Deutschland sich beziehenden Angaben verdanken wir der Güte des Herrn H. Kauffmann-Berlin. In dem deutschen Bäderbuch gab H. Kauffmann[1]) die Menge der im Jahre 1905 versandten Heilwässer zu rund 12,5 Millionen Gefäße an, mit einem Verkaufswert am Quellenort von rund 3,8 Millionen Mark. Er beziffert den Umsatz im Jahre 1913 auf rund 22,8 Millionen Gefäße mit einem Verkaufswert am Quellenorte von rund 7,3 Millionen Mark. Es ist also eine Steigerung von etwa 10 Millionen Gefäßen im Werte von 3,5 Millionen Mark eingetreten.

Der Absatz der Tafelwässer wurde für das Jahr 1905 auf etwa 108 Millionen Gefäße im Werte von rund 17,3 Millionen Mark geschätzt. H. Kauffmann nimmt für die Zeit 1905 bis 1913 eine Steigerung des Absatzes um etwa 80 Millionen Gefäße im Werte von etwa 14,5 Millionen Mark an, so daß 1913 der Gesamtverbrauch rund 190 Millionen Gefäße mit einem Verkaufswert am Quellenorte von etwa 32 Millionen Mark betragen würde. Rechnet man nun, daß für natürliche Mineralwassersalze, Pastillen usw. noch etwa 2 Millionen hinzutreten, so ergibt sich, daß der Versand von Quellenprodukten einem Gesamtwert von rund 41 Millionen Mark per Jahr entspricht.

Eingeführt wurden 1913 nach Deutschland aus Österreich-Ungarn 82 481 dz, welche etwa 7,8 Millionen Gefäßen im Werte von rund 2,7 Millionen Mark gleichkommen dürften; aus Frankreich 10 514 dz, die zu 740 000 Gefäßen im Wert von 290 000 Mk. annähernd zu schätzen sind[2]).

Ausgeführt wurden aus Deutschland in demselben Jahre 462 662 dz, etwa 37 Millionen Gefäße im ungefähren Wert von 9,25 Millionen Mark[2]).

Der Export von Österreich-Ungarn betrug im Jahre 1913 rund 8,5 Millionen Kronen im gesamten[3]).

In Österreich-Ungarn wurden im Jahre 1909 für Inland und Ausland rund 40 Millionen Gefäße verschickt, deren Gesamtwert J. Slokar[3]) auf rund 16 Millionen Kronen beziffert.

[1]) Deutsches Bäderbuch 1907, S. CIII.

[2]) Die Ungleichmäßigkeiten zwischen den angegebenen Gewichten und den angegebenen Gefäßen sind darauf zurückzuführen, daß recht verschiedene landesübliche Flaschengrößen in Betracht kommen.

[3]) Österr. Bäderbuch 1914, S. 161.

10. Gewinnung von Mineralwassersalz und Mutterlauge.

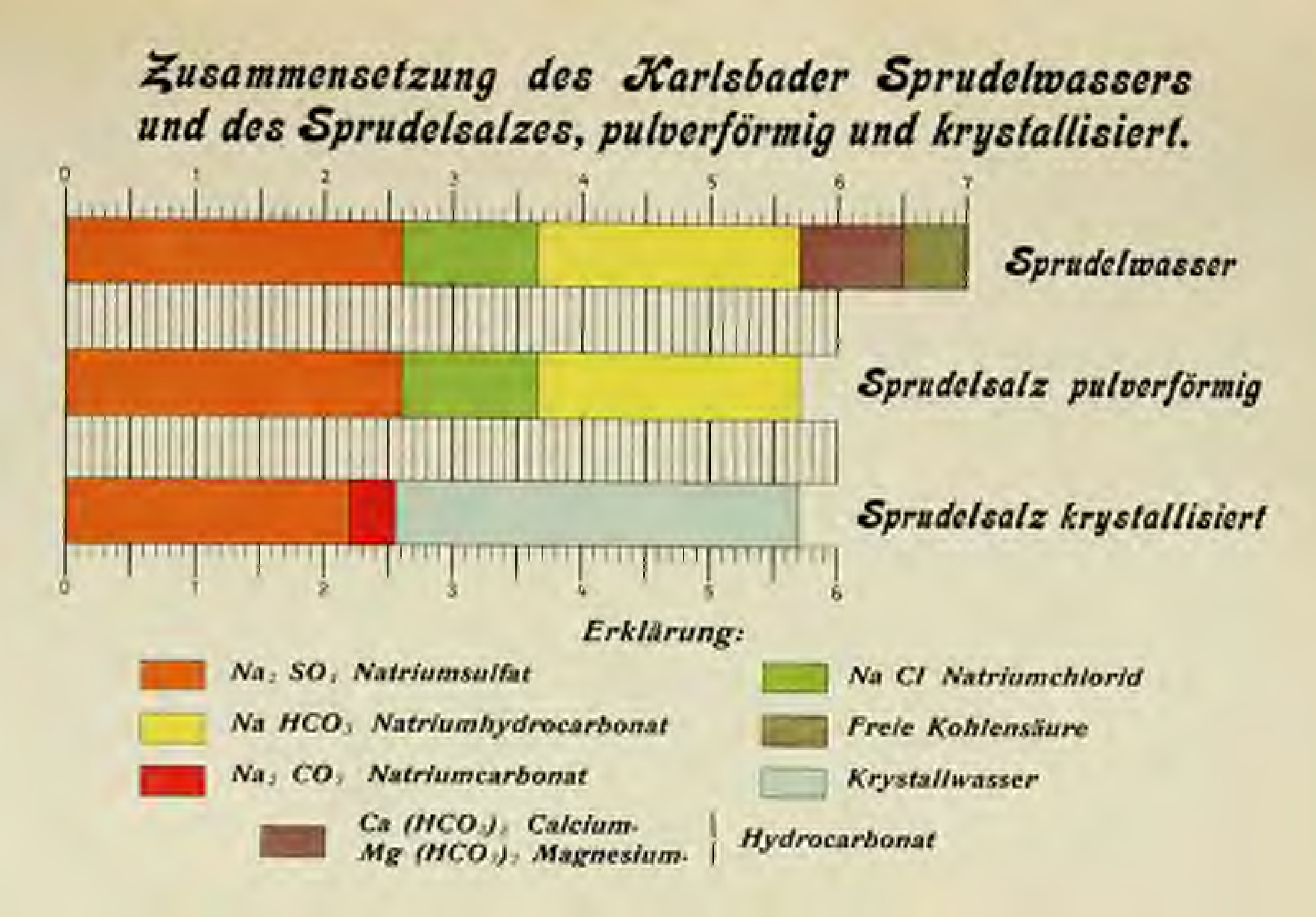
Aus den Mineralwässern stellt man in verschiedener Weise Mineralwassersalze her. Das Bestreben ist immer darauf gerichtet, daß die als Endprodukt erhaltenen Salze in Wasser löslich sind. Man wird deshalb die Salzfabrikation zweckmäßigerweise nur auf solche Mineralwässer erstrecken, bei denen die wesentlichen Bestandteile sich schließlich als in Wasser lösliche Salze ergeben werden. Es wäre deshalb sinnwidrig, ein erdiges Wasser mit hohem Gehalt an den Hydrokarbonaten des Calziums und des Magnesiums zur Salzfabrikation benutzen zu wollen, da sich bei einem derartigen Vorgehen ein Salzrückstand, im wesentlichen aus den Karbonaten des Calziums und Magnesiums bestehend, ergeben muß, welcher sich in Wasser nur sehr schwer oder nicht lösen wird, also gelöst nicht zur Anwendung gebracht werden kann.

Alkalische Mineralwässer pflegt man so zu verarbeiten, daß man dieselben zunächst enteisent. Bei dieser Enteisenung durch Erhitzen des Mineralwassers zum Sieden werden unter Entweichen von Kohlendioxyd die Karbonate des Calziums, Magnesiums, Eisens und Mangans und die Kieselsäure, letztere nur teilweise, zur Ausscheidung gebracht. Das durch ein Absatzgefäß geflossene, enteisente Mineralwasser gelangt nun in die Vakuum-Verdampfanlage und wird in derselben stark konzentriert.

Die so erhaltene hoch konzentrierte klare Lösung kann nun in zweierlei Weise verarbeitet werden:

1. entweder bringt man die stark konzentrierte Lösung vollständig zur Trockne, führt also in das gewonnene Salz alle löslichen Bestandteile des Mineralwassers über und zwar unter Erhaltung des Mischungsverhältnisses, in welchem die löslichen Bestandteile in dem Mineralwasser vorhanden sind,
2. oder man läßt, sofern kristallisationsfähige, den therapeutischen Wert des Mineralwassers bedingende Salze vorhanden sind, die stark konzentrierte Salzlösung kristallisieren und gewinnt so ein Kristallisationsprodukt, welches nur einzelne Bestandteile des Mineralwassers enthält. Dieses Verfahren wird vor allem bei den alkalisch-salinischen Mineralwässern zur Anwendung kommen, welche durch einen hohen Gehalt an Sulfat-Ion neben Natrium-Ion ausgezeichnet sind.

Will man das Produkt erhalten, welches sämtliche, in Wasser lösliche Bestandteile des Mineralwassers enthält, so läßt man das hoch konzentrierte Mineralwasser durch eine dasselbe über den ganzen Apparat verteilende Rinne auf einen Trockenverdampfer laufen. Dieser besteht aus einer langsam rotierenden, innen durch einströmenden Dampf erhitzten zylindrischen Eisentrommel. Das hoch konzentrierte Mineralwasser, in voller Breite auf die Trommel auffließend, benetzt diese und trocknet rasch zu einem nur wenige Prozente Wasser enthaltenden Salzrückstand ein, welcher von der weiter rotierenden Trommel mittels eines angepreßten Schabers entfernt und auf diese Weise gewonnen wird. In diesem Salzrückstand ist nun durch den Verlust der Hydrokarbonat-Kohlensäure Natriumkarbonat und nicht mehr Natriumhydrokarbonat vorhanden. Um das Natriumkarbonat wieder in Hydrokarbonat, also dasjenige Salz überzuführen, dessen Ionen in dem ursprünglichen Mineralwasser vorhanden waren, wird das Salz der Einwirkung gasförmigen Kohlendioxyds ausgesetzt, was früher in gläsernen Schaukästen auf Horden an den Quellen geschah, jetzt zweckmäßiger in einer rotierenden verzinnten oder vernickelten Eisentrommel, in welche


Zusammensetzung des Karlsbader Sprudelwassers und des Sprudelsalzes, pulverförmig und krystallisiert.
0
1
2
3
4
5
6
7
Sprudelwasser
Sprudelsalz pulverförmig
Sprudelsalz krystallisiert
Erklärung:
Na_2SO_4 Natriumsulfat
$NaHCO_3$ Natriumhydrocarbonat
Na_2CO_3 Natriumcarbonat
NaCl Natriumchlorid
Freie Kohlensäure
Krystallwasser
$Ca(HCO_3)_2$ Calcium-
$Mg(HCO_3)_2$ Magnesium-
Hydrocarbonat

fortgesetzt Kohlendioxyd einströmt[1]. Das so karbonisierte Salz wird in Trockenräumen getrocknet und schließlich auf einer Mühle fein gemahlen. Dasselbe enthält nunmehr alle löslichen Bestandteile des Mineralwassers in denselben quantitativen Verhältnissen, wie solche das ursprüngliche Mineralwasser aufwies.

Zur Darstellung des sog. kristallisierten Salzes bringt man die hoch konzentrierte Mineralwasserlösung in entsprechenden Gefäßen aus emaillierten Schmiedeeisen oder Schmiedeeisen zur Kristallisation und gewinnt unter Ablassen der Mutterlauge Kristalle, welche man unter Umständen unter Lösen und Filtrieren einer zweiten Kristallisation unterwirft, und zwar dann in kleineren Gefäßen (Zinn oder Aluminium). Die so erhaltenen Kristalle werden auf einer Quetsche zwischen gerieften Porzellanwalzen zu Erbsengröße gekörnt und schließlich in einem mäßig temperierten Trockensaale auf mit weißem Leinen belegten Trockenhorden getrocknet. Nach mehrtägigem Trocknen werden die verwitterten Teile entfernt. Die letztere Fabrikation wird hauptsächlich in Karlsbad und Marienbad, deren Mineralwasser sich zur Herstellung kristallisierter Salze eignen, ausgeübt.

Um die Unterschiede klarzulegen, welche durch die verschiedenartige Fabrikation bedingt sind, ist in der eingehängten Tafel vergleichend zusammengestellt, hinsichtlich Karlsbad die Zusammensetzung des Sprudelwassers und des Sprudelsalzes in „pulverförmigem" und „kristallisiertem" Zustande. Das „pulverförmige" Salz enthält die gesamten im Wasser löslichen Bestandteile des Mineralwassers in dem Mischungsverhältnis, in welchem dieselben in dem Mineralwasser vorhanden sind. Das kristallisierte Salz besteht dagegen nur im wesentlichen aus kristallisiertem Natriumsulfat mit einem zurücktretenden Gehalt an Natriumkarbonat.

Wie aus obigen Darlegungen hervorgeht, sind in einem Mineralwassersalze niemals die sämtlichen Bestandteile des Mineralwassers mehr vorhanden. Es läßt sich also durch Auflösen eines Mineralwassersalzes in entsprechenden Mengen auch keine dem natürlichen Wasser chemisch gleich zusammengesetzte Lösung erhalten. Es bleibt deswegen ein, wenn auch aus natürlichem Mineralwasser hergestelltes, Mineralwassersalz immer nur ein bedingter Ersatz für das natürliche Mineralwasser.

Erwähnt sei weiter, daß manche Mineralwassersalze zur Herstellung von Pastillen verwandt werden. Diese Pastillen sind nicht dazu bestimmt, nach Auflösung in Wasser verwandt zu werden, sondern dienen direkt zum innerlichen Gebrauch. Die Fabrikation geschieht meistens in der Weise, daß das Salz mit Zucker gemischt und das Gemenge, unter Zusatz von etwas Traganth als Bindemittel, zu kreisrunden oder ovalen Pastillen verarbeitet wird. Der Zusatz von Zucker dient als Verdünnungsmittel für das ohne denselben zu konzentriert zur Anwendung gelangende Salz, daneben auch als Geschmackskorrigens. Diese Fabrikate müssen in gutem, luftdichtem Verschluß zur Versendung kommen.

Aus Mineralquellen, in welchen therapeutisch wichtige Körper vorhanden sind, welche als leicht lösliche Salze bei dem Eindampfen sich erst zu allerletzt ausscheiden würden, stellt man durch unvollständiges Eindampfen unter Abkristallisieren Laugen her, in welchen diese therapeutisch wichtigen Salze in angereicherten Mengen enthalten sind.

So gewinnt man aus Kochsalzquellen Badesalz und Mutterlauge.

Zu diesem Zwecke wird die Sole durch wiederholtes Gradieren auf den bekannten Gradierwerken konzentriert. Hierbei scheiden sich, unter Entweichen von Kohlen-

[1] Das Salz muß einen Wassergehalt von über 5% besitzen, da ganz trockenes Salz durch Kohlendioxyd nur sehr wenig verändert wird. (E. Ludwig: Über das Karlsbader Sprudelsalz. Wiener mediz. Blätter 1883 Nr. 52, 1884 Nr. 1, 2, 3 u. 5.)

dioxyd, Calziumkarbonat, Baryumkarbonat, Magnesiumkarbonat, Ferro- und Manganokarbonat ab. Aus sulfatischen Solquellen scheidet sich auch Gips bei einer gewissen Konzentration aus und inkrustiert gemeinschaftlich mit den eben genannten Salzen die Dornen, den Dornenstein bildend. Die konzentrierte und meistens auf etwa 15—20% Kochsalz angereicherte Sole wird unter Dampferzeugung für den Betrieb voreingedampft, durch eine Filterpresse filtriert, dann in Vakuum-Apparaten weiter eingedampft und schließlich in flachen Pfannen auf Kochsalz versotten.

Hierbei werden verschiedene Kristallisationen gewonnen, die je nach Beschaffenheit, teils als Speisesalz, teils als Badesalz Verwendung finden. Die zuletzt anfallenden, stärker gefärbten Salzpartien dienen für Badezwecke, wie auch die zurückbleibende dickliche, gelbliche Flüssigkeit, welche als Mutterlauge in den Handel kommt und als eine etwa auf das hundertfache konzentrierte, von Kochsalz nach Möglichkeit befreite Lauge zu betrachten ist (Kreuznach).

Die Mutterlauge wird entweder für sich als Zusatz zu Bädern verwandt oder zu einer festen Salzmasse eingedickt, mit der entsprechenden Menge Badesalz gemischt, in verlöteten Blechdosen zur Bereitung von Bädern in den Handel gebracht. Eine solche Mutterlauge gleicht, wie sich aus der Darstellung ergibt, einer Lösung, welche neben Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumbromid, Natriumjodid, Lithiumchlorid, Ammoniumchlorid, Calziumchlorid, Strontiumchlorid, Strontiumsulfat, Strontiumhydrokarbonat, Magnesiumchlorid, Magnesiumkarbonat, Magnesiumhydroxyd, Calziumetaborat und weiter Borsäure in relativ erheblicher Menge enthält. (Meta-Borsäure 2,77 g in einem Kilogramm Kreuznacher Mutterlauge von Münster a. Stein.)

Weitere Angaben über die chemischen Bestandteile der Mutterlaugen haben wir bereits an zahlreichen Stellen im 5. Abschnitt dieses Kapitels eingeschaltet.

In der Mutterlauge finden sich also die therapeutisch wichtigen, leicht löslichen Bestandteile in sehr erheblich angereicherter Menge; z. B. bei rund 300 g festen Bestandteilen im Kilogramm etwa die 10 g Natriumbromid und nicht ganz ebensoviel Lithiumchlorid entsprechende Menge Brom-Ion, bzw. Lithium-Ion[1]. Natürlich kommen je nach der Beschaffenheit der verarbeiteten Sole auch Abweichungen von diesen Werten vor.

In ganz ähnlicher Weise wird aus dem Wasser von Jodquellen Lauge und Salz gewonnen; diese Präparate zeichnen sich durch einen erhöhten Gehalt an Natriumjodid aus.

In Krankenheil-Tölz werden z. B. drei verschieden stark konzentrierte Quellsalzlaugen hergestellt. Die konzentrierteste von diesen stark alkalisch reagierenden Laugen enthält in einem Kilogramm 84,2 g gelöste Salze, und zwar in Form von Salzen ausgedrückt: Natriumchlorid 78,21 g, Natriumbromid 0,52 g, Natriumjodid 0,00 g, Magnesiumchlorid 3,11 g, Natriumkarbonat 1,72 g.

Das an demselben Ort bereitete Salz besitzt einen Gehalt von 0,73% Natriumjodid und 0,63% Natriumbromid.

Die zuletzt besprochenen Laugen und das zugehörige Salz dienen als Verstärkungsmittel bei den Trink- und Badekuren, wie zur Herstellung von Bädern. Das Salz wird auch zur Bereitung von Seifen und Pastillen verwandt.

Zu erwähnen ist noch, daß der Sinter bzw. der Schlamm, welcher sich bei der Gradierung von gewissen Solquellen ergibt (Kreuznach), als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Radiumsalzen benutzt werden kann. Zu diesem Zwecke wird der

[1]) E. Hintz, Balneologische Zeitung 1907 18. Nr. 11.

Sinter zunächst mit Schwefelsäure haltiger Salzsäure behandelt, um Eisen, Calzium usw. zu entfernen. Das erhaltene, immer noch stark verunreinigte, radiumhaltige Baryumsulfat, ein grauschwarzes Pulver darstellend, wird ausgewaschen und durch Kochen mit Natriumkarbonatlösung umgesetzt. Das so erhaltene Baryumkarbonat wird wiederum ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und nun aus der Lösung der Radiobaryt als weißes, unlösliches Sulfat gefällt. Die Ausbeute beträgt etwa 3% des ursprünglich angewandten Sinters. Der Radiumgehalt ist dementsprechend auf etwa das Dreißigfache gesteigert. Das Sulfat wird nun wiederum in Karbonat und dieses in das lösliche Bromid umgewandelt, welches, einem weitgehenden Kristallisationsprozeß unterworfen, endlich die Radiobarytkristalle liefert, die im dunkeln leuchten und, nunmehr genügend radiumreich, Verwendung finden können. Diese Radiumsalze (Kreuznacher Radiol) werden zur Bereitung von emanationshaltigem Wasser benutzt[1], finden für medizinische Zwecke mannigfache Anwendung und dienen zur Herstellung von Salben, Zäpfchen und anderen zur lokalen Anwendung bestimmten Medikamenten.

Die Radiolpräparate können versandt werden[2].

Zum Schluß dürfte noch zu erörtern sein, welche Mineralwassersalze man als natürliche bezeichnen darf. Der Ausdruck „natürliches Mineralwassersalz" ist an sich ein wenig glücklicher, da die Mineralwassersalze stets Kunstprodukte sind. Dem nun einmal eingebürgerten Sprachgebrauch Rechnung tragend, wird man als natürliche Mineralwassersalze (Brunnensalze, Mineralquellensalze, Quellsalze) nur solche bezeichnen können, welche aus dem Wasser der natürlichen Mineralquellen durch Abdampfen und ohne jeden fremden Zusatz gewonnen sind und dabei die wesentlichen Salze des betreffenden Mineralwassers in löslicher Form enthalten.

11. Moore.

Das für Badezwecke benutzte Moor besteht aus vermoderten Pflanzen; es ist durch Humifizierung einer untergegangenen Vegetation entstanden. Die von den örtlichen Bildungsweisen abhängige Verschiedenheit wird durch die Art der vermoderten Pflanzen und die mehr oder minder weitgehende Zersetzung derselben beeinflußt. Von besonderer Bedeutung ist es weiter, wenn die Moorbildung unter dem Mitwirken von Mineralquellen erfolgt. Dann entsteht das Mineralmoor im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Torf- oder Pflanzenmoor. K. Zörkendörfer[3] hat mit Recht darauf hingewiesen, daß alle Moore einer untergegangenen Vegetation ihre Entstehung verdanken, daß deshalb die Mineralmoore nur eine Unterabteilung der Pflanzenmoore sind. Er weist darauf hin, daß auch der Ausdruck Mineralmoor einer Präzisierung bedarf. Unter Mineralmoor im engeren Sinne versteht man in der Regel ein Moor, das sich von dem gewöhnlichen Torf- oder Pflanzenmoor durch einen bemerkenswerten Gehalt an Eisen und Schwefelverbindungen auszeichnet; da diese Schwefelverbindungen im gebrauchsfertigen Moor als Ferrosulfat bzw. freie Schwefelsäure vorhanden sind, behält Zörkendörfer die dem salinischen Mineralwasser entsprechende Bezeichnung salinisches Eisen-Mineralmoor bei, obwohl er die Namen Eisensulfatmoor oder Vitriolmoor für richtiger hält.

[1] Es läßt sich so Wasser mit über 10000 Macheeinheiten im Liter für Trinkzwecke herstellen, bzw. mit 20000 Macheeinheiten als Zusatz für Solbäder.

[2] Aschoff, K., Die Kreuznacher Kurmittel.

[3] Mooruntersuchungen. Prag, Verlag von Carl Bellmann, G. m. b. H., 1912, S. 5.

Man grenzt ferner Moore als Schwefelmoore ab, welche neben den allgemeinen Moorbestandteilen Schwefel und zuweilen auch Schwefelwasserstoff enthalten. Schwefel kommt überhaupt in nativem Mineralmoor als Niederschlag oder in kleinen Höhlungen der Holz- und Pflanzenreste vor, oft diese ganz auskleidend.

In dem Satzer Schwefelmoor, welches in Driburg verwandt wird, bezüglich dessen eine vollständige Analyse vorliegt, findet sich nach R. Fresenius[1]) neben der in Schwefelkohlenstoff löslichen Form des Schwefels, neben den Sulfiden und Sulfaten weiter in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel, wohl in organischer Bindung.

Das Moor wird für Badezwecke einem Verwitterungs-, einem Oxydationsprozesse unterworfen[2]). Man sticht es im Herbst und läßt es bis zum Gebrauch in der nächsten Saison, also etwa 7 Monate[3]), aufgeschüttet auf der Halde lagern. In der Regel bleibt es unbedeckt; bei den Torf- oder Pflanzenmooren findet die Lagerung manchmal unter Dachhalden oder Strohdecken statt. Hierbei vollziehen sich wichtige und weitgehende Veränderungen.

Um diese besprechen zu können, ist es zunächst erforderlich, die Beschaffenheit des nativen Moores klarzulegen. Ein solches Moorlager befindet sich stets in dem Zustande fortschreitender Zersetzung der organischen Substanz, fortschreitender Vermoderung. Dieser Vorgang wird sich besonders bei den Mineralmooren geltend machen, bei denen unter Umständen, an vom Pflanzenwuchs entblößten Stellen, die Moormasse in fortwährender Bewegung ist, wo aufsteigende Gasblasen von Kohlendioxyd oder gebildetem Methan bzw. Schwefelwasserstoff, den Moorbrei in ununterbrochenem Wallen und Brodeln halten. Aber neben der Zersetzung der organischen Substanz werden sich auch sonstige chemische Veränderungen unter dem Einfluß einwirkender sulfatischer Eisensäuerlinge vollziehen.

Die Beschaffenheit eines solchen Moorlagers ist durchaus nicht gleichmäßig. Verschiedenheiten bestehen je nachdem das Moor von der Oberfläche oder aus der Tiefe des Lagers entnommen ist, Verschiedenheiten bestehen in bezug auf die Verteilung der mineralischen Bestandteile.

Das feuchte, frisch gegrabene Moor hat eine helle oder dunkle braungelbe Farbe und ein weiches, lockeres Gefüge. Die vollkommen vermoderte, erdartig zersetzte Pflanzensubstanz, an der keine Spuren der früheren Textur mehr erkennbar sind, der moorige Humus, ist mit verworren gelagerten Überresten von Sumpf- und niederen Waldpflanzen, unter teilweiser Erhaltung der Form und Textur, in den verschiedensten Graden der Zersetzung reichlich durchzogen und verkittet. Endlich sind noch verwesende Überreste von Bäumen, Sträuchern, Wurzeln usw. vorhanden, bei denen nicht nur die Textur, sondern auch noch ein gewisser Grad von Festigkeit geblieben ist.

Von den mineralischen Bestandteilen ist vor allem das Vorkommen von Schwefelkies, Markasit (FeS_2), bald in losen, derben Stücken, bald als Lamellen oder Überzug unveränderter Holzteile oder als vollkommene Vererzung derselben, hervorzuheben. Weiter finden sich Eisenocker, Raseneisenstein, Vivianit (Ferrophosphat), Gipskristalle und schließlich, wie bereits erwähnt, Schwefel. Als Decklage kommt manchmal Kieselgur vor.

---

[1]) Analyse der Trinkquelle zu Driburg, der Herster Mineralquelle, sowie des zu Bädern benutzten Satzer Schwefelschlammes. Wiesbaden, C. W. Kreidels Verlag, 1866, S. 44.

[2]) Die Moorerde von Steben soll in frischem Zustande zur Verwendung gelangen. Lehmann, G., Kritische Studien über Moor- und Mineralmoorbäder. Halle a. S., Verlag von Carl Marhold, 1898, S. 13. Archiv der Balneotherapie und Hydrotherapie, 2, Heft 1, S. 20.

[3]) Eine längere Lagerung bei unbedeckter Halde erscheint nach Zörkendörfer nicht zweckmäßig. (Mooruntersuchungen S. 62.)

Über die Entstehung des Schwefelkieses bestehen verschiedene Anschauungen. Gewöhnlich nimmt man an, daß die Sulfate, Natrium- oder Calziumsulfat, der im Moorgebiet aufsteigenden Mineralquellen zu Sulfiden reduziert worden sind und diese Ferrokarbonat bzw. entstandenes Ferrihydroxyd, Eisenocker, in Zweifach-Schwefeleisen umwandeln. Auf welche Ursache die Reduktion der Sulfate zurückzuführen ist, muß als noch nicht festgestellt bezeichnet werden; man kann die Reduktion durch die organische Substanz des Moores oder durch Mikroorganismen als möglich betrachten[1]).

Bei dem Verwitterungsprozesse des gestochenen und auf der Halde aufgeschichteten Mineralmoors vollzieht sich unter Wärmeentwicklung ein Oxydationsprozeß. Derselbe wird dadurch begünstigt, daß bei dem Austrocknen die Moormasse porös wird und nunmehr der Sauerstoff der Luft in die Poren des Moores eindringen und auch im Innern eine Oxydationswirkung hervorrufen kann. Die braungelbe Farbe des Moores geht in braunschwarz bzw. schwarz über. Der ganze Vorgang macht sich durch einen eigentümlichen Geruch in der Umgebung bemerkbar.

Das Moor nimmt eine lockere und leicht zerreibbare Beschaffenheit an. Die Pflanzenbestandteile verlieren unter Fortschreiten der Humifikation mehr und mehr ihre Struktur, doch bleiben gut erhaltene Pflanzenreste noch stets übrig.

Der vorhandene Markasit wird in Ferrosulfat, unter Bildung von freier Schwefelsäure, umgewandelt; hierdurch entsteht schon nach kurzer Zeit saure Reaktion, welche in dem nativen, unverwitterten Mineralmoor fehlt. Die freie Schwefelsäure wirkt wiederum auf andere, unlösliche Bestandteile ein, so daß die Menge der in Wasser löslichen Bestandteile zunimmt, wobei jedoch trotzdem sehr häufig in wechselnder Menge freie Schwefelsäure vorhanden bleibt.

Mit dem Auge läßt sich der Verwitterungsprozeß verfolgen, indem an der Oberfläche der Moorhalden ein weißlicher Anflug von Ferrosulfat und anderen Salzen der Moorerde erscheint oder bei weit vorgeschrittener Oxydation durch Ferrisulfat gefärbte, dicke gelbe Krusten auftreten.

Hieraus ergibt sich, daß man ein natives, unverwittertes Mineralmoor nach seinem Gehalt an vorhandenem, der Umwandlung fähigem Schwefelkies beurteilen kann, bzw. nach seinem Gehalt an unlöslichem Eisen und nicht oxydiertem Schwefel in dem FeS_2 entsprechenden Äquivalentverhältnis.

---

[1]) E. Ludwig, K. Hödelmoser, und Th. Panzer, Über den Franzensbader Mineralmoor, Wiener Klinische Wochenschrift 12, Nr. 17, Mai 1899. — Zörkendörfer fand in nicht erschlossenen, noch mit einer Rasendecke überzogenen Moorlagern keinen Markasit, selbst in schwefelreichen Mooren fanden sich nicht die wohlbekannten Markasitablagerungen. Erst als das gegrabene Moor längere Zeit lagerte, fand sich Markasit in papierdünnen Lamellen. Es scheint deshalb Zörkendörfer, daß der Markasit in den Moorlagern nicht als solcher vorgebildet und abgelagert ist, sondern erst in den erschlossenen Moorlagern entsteht, und daß andere Schwefel- und Eisenverbindungen, vielleicht organische, in den Mooren aufgestapelt sind. Zörkendörfer hat in einem alten Marienbader Moorlager an einem aus Holzspänen geflochtenen noch gut erhaltenen Korb, in dessen Zwischenräumen sich Markasit von der Form und Struktur desselben abgelagert hatte, die Beobachtung gemacht, daß zur Bildung von Markasit in Moorstichen keine lange Zeit gehört. (l. c. S. 50.) — Im Gegensatz hierzu sagt U. Kreusler (Zeitschrift für analytische Chemie 1899, 38, 415): „Das Vorkommen des Schwefelkieses unterliegt wie anderorts auch bei dem Pyrmonter Moor in quantitativer Hinsicht recht erheblicher Schwankung; als ein offenbar sekundäres Produkt zeigt sich der Schwefelkies, abgesehen von eng örtlichen Zufallsbedingungen, im allgemeinen reichlicher vertreten bei den älteren als bei den jüngeren Bildungen."

K. Zörkendörfer[1]) stellt als Bedingung für ein Mineralmoor die Forderung auf, daß in unverwittertem Zustande der Gehalt an Eisen und Schwefel so groß sein soll, daß die Berechnung auf Ferrosulfat mindestens mehrere Prozente $FeSO_4$, auf lufttrockenes Moor bezogen, ergibt.

In den Torf- oder Pflanzenmooren finden sich zwischen Pflanzenresten gebildet Konkretionen, Ferrokarbonat amorph und kristallinisch (Eisenspat), Eisenphosphat[2]), Calciumkarbonat (oft mit etwas Mangan- und Magnesiumkarbonat) in allen Verhältnissen enthaltend, weiter kristallinischer Vivianit[3]), Raseneisenstein und Eisenocker. Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung dieser Eisenanhäufungen hat J. M. van Bemmelen[4]) ausführlich berichtet.

Hinsichtlich des verwitterten Moores ist zu erwähnen, daß aus den Torf- oder Pflanzenmooren bei der Verwitterung sich weniger lösliche Bestandteile bilden, als bei den Mineralmooren. Bei den letzteren werden die löslichen anorganischen Salze hauptsächlich durch die gebildeten Sulfate gesteigert. Allgemeine Angaben lassen sich sehr schwer machen, da die Verschiedenheit der einzelnen Vorkommen zu weitgehend ist. Schwankt doch z. B. bei Franzensbad die organische Substanz nach den veröffentlichten Analysen zwischen 52,45 und 82,56%, bezogen auf Trockensubstanz bei verwittertem Moor.

Von organischen Bestandteilen ist hervorzuheben das Vorhandensein von Wachs, Harz, Huminsäure, Humin[5]), sowie von Ameisensäure und höheren Homologen. Stickstoff ist teils als Ammoniak, teils in organischer Bindung vorhanden. Weiter finden sich in dem frischen und vermoderten Moore Pentosane. Der Gehalt an freier Schwefelsäure (H_2SO_4) geht bei den Mineralmooren bis zu 11,44%[6]) (Franzensbad), bezogen auf trockenes Moor.

Das verwitterte Moor wird zunächst, um es für Badezwecke geeignet zu machen, auf einer Mühle zerkleinert und gesiebt, um größere, gröbere Stücke zu entfernen. Es liefert dann, mit Wasser angemacht, einen gleichmäßig weichen, geschmeidigen Brei, in welchem keine harten Beimengungen fühlbar sein sollen. Die Eigenschaften des gebrauchsfertigen Moores weichen natürlich sehr wesentlich voneinander ab, je nach dem Vorkommen. A. Stark[7]) gibt für die lufttrockne Marienbader Moorerde folgende Eigenschaften an. Das spezifische Gewicht ist 0,5, das Porenvolumen ist 60%, die Wasserkapazität beträgt 102% des Porenvolumens, die spezifische Wärme ist 0,5, die Wärmekapazität 0,25[8]). Die Wärmeleitung ist anderen Erdarten gegenüber verlangsamt, das Moor ist hygroskopisch, sein Gewicht schwankt aber je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft nur innerhalb relativ kleiner Grenzen. Durch eine Temperatur von 100° C wird die Hygroskopizität und wohl auch die ganze Struktur des Moores wesentlich verändert. Stern[9]) gibt das spezifische Gewicht der zum Baden verwandten Moorerden zu 1,2 bis 1,4 an.

[1]) l. c. S. 45.

[2]) In Mecklenburg kommen auch Konkretionen mit Calciumphosphat vor.

[3]) Wahrscheinlich kommt auch ein amorphes Ferriphosphat in Adern vor.

[4]) Zeitschrift für anorganische Chemie 1900, **22**, 313.

[5]) Wenn wir die Ausdrücke Huminsäure und Humin gebrauchen, so sind wir uns natürlich bewußt, daß die so bezeichneten Stoffe keine scharf charakterisierten chemischen Individuen sind, daß sie vielmehr Stoffgruppen mit verwandten chemischen Eigenschaften umfassen.

[6]) Als freie Säure ist hierbei auch die in Form von sauren Sulfaten vorhandene berechnet.

[7]) Wiener med. Presse 1903, Nr. 45, 46, 47, 48 u. 49, Separat-Abdruck S. 16.

[8]) Cartellieri bestimmte die Wärmekapazität des lufttrockenen Franzensbader Moores zu 0,331. (G. Leimann l. c. S. 78.)

[9]) Allgemeine deutsche Bäderzeitung 1908, **5**, Nr. 11 u. 12.

Die großen Unterschiede in den Angaben verschiedener Autoren über das spezifische Gewicht erklären sich vielleicht aus der Verschiedenheit der angewandten Bestimmungsmethoden. Die Bestimmungen von Stark beziehen sich auf das mit Luft erfüllte Moor, also auf Moorerde einschließlich ihres Porenvolumens. Auf welchen Zustand die Angaben von Stern zu beziehen sind, läßt sich aus dessen Abhandlung nicht entnehmen.

Zur Beurteilung von Moorerden hat man früher auf das zuerst von Reinl untersuchte Absorptionsvermögen der Moorerde für Wasser Wert gelegt und die Wasserkapazität bei den Moorerden verschiedener Herkunft verglichen. A. Stark[1] hat darauf aufmerksam gemacht, daß diese Resultate für die Praxis wertlos sind, da die Versuchsbedingungen von den Verhältnissen in der Praxis sehr erheblich abweichen. In demselben Sinne hatte bereits früher U. Kreusler[2] darauf hingewiesen, daß eine scharf ausgetrocknete Moorerde von kaltem Wasser nur schwierig wieder benetzt und der Sättigungspunkt äußerst langsam erreicht wird. Er zog deswegen vor, die Bestimmungen durch Übergießen mit heißem Wasser und Erkaltenlassen auszuführen.

Für Badezwecke wird das vorbereitete Moor mit Mineralwasser zu einem gleichmäßigen Brei von einer bestimmten Konsistenz angerührt und unter Erwärmen mit Dampf mit einem Rührwerk durchgearbeitet, um dem Moorbrei möglichst gleichmäßige Beschaffenheit zu verleihen. Ein schließliches sorgfältiges Durcharbeiten der Masse mit den Händen wird schon deshalb nicht zu umgehen sein, weil die für jeden einzelnen Fall gewünschte Dichte und Temperatur des Bades doch nur durch Zugeben von Moor oder Zugießen von heißem Wasser erreicht werden kann[3].

Bei der Bewertung des aus dem verwitterten Moor hergestellten Moorbades muß man sich vergegenwärtigen, daß das Mineralwasser, welches zur Bereitung des Moorbades dient, auch nicht ohne Einfluß ist und wiederum eine Umwandlung hervorruft. Wir brauchen nur daran zu erinnern, daß z. B. die alkalischen Mineralwasser, welche hierzu verwandt werden, vorhandene freie Schwefelsäure ganz oder teilweise absättigen und je nach Verhältnissen auch noch weitergehende Umwandlungen bewirken werden. E. Ludwig, K. Hodlmoser und Th. Panzer[4] geben für derartige Moorbäder, welche in Franzensbad bereitet wurden, folgende Zusammensetzungen hinsichtlich der in Wasser löslichen anorganischen Körper an:

Moorbad I. aus 115 kg Moor und 70 l Franzensbader Mineralwasser bereitet	%	Moorbad II. aus 117 kg Moor und 70 l Franzensbader Mineralwasser bereitet.	%
Schwefelsäureanhydrid	3,43	Schwefelsäureanhydrid	1,72
Kieselsäureanhydrid	0,02	Eisenoxyd	6,34
Eisenoxyd	1,98	entsprechend Eisenoxydul	5,71
entsprechend Eisenoxydul	1,78	Mangan, Lithium, Titansäure, Phosphorsäure, Chlor	Spur
Aluminiumoxyd	0,06	Calciumoxyd	0,66
Mangan, Lithium, Titansäure, Phosphorsäure, Chlor	Spur	Magnesiumoxyd	0,08
Calciumoxyd	0,11	Kaliumoxyd	0,03
Magnesiumoxyd	0,08	Natriumoxyd	0,11
Kaliumoxyd	0,003		
Natriumoxyd	0,11		

[1]) l. c. S. 11.

[2]) Zeitschr. für analytische Chemie 1889, 28, 418.

[3]) G. Loimann, Kritische Studien über Moor- und Mineralmoorbäder. Halle a. S., Verl. v. Carl Marhold, 1898. Arch. der Balneotherapie und Hydrotherapie, 2, Heft 1, S. 20.

[4]) l. c. S. 13. Wir geben die Analysen in der Form des Originals wieder unter Verzicht auf eine Umrechnung auf die moderne Darstellungsform.

Auf Salze berechnet:

	%		%
Ferrosulfat	8,34	Ferrosulfat	10,14
Aluminiumsulfat	0,20	Calciumsulfat	0,15
Calciumsulfat	0,27	Magnesiumsulfat	0,23
Magnesiumsulfat	0,24	Kaliumsulfat	0,02
Kaliumsulfat	0,03	Natriumsulfat	0,25
Natriumsulfat	0,25	Schwefelsäureanhydrid	1,97
Schwefelsäureanhydrid	0,85	davon zu saurem Sulfat gebunden an Kalium und Natrium	0,15
davon zu saurem Sulfat gebunden an Kalium und Natrium	0,14		

E. Ludwig, K. Hödlmoser und Th. Panzer sprechen sich dahin aus, daß eine größere Menge freier Schwefelsäure, als in dem Moorbad II vorhanden ist, „gewiß nicht mehr zum Vorteil gereiche".

Die weitere Würdigung der Moorbäder, bei denen die chemischen Eigenschaften wohl weniger in Betracht kommen werden, als die physikalischen und vor allem die physikalisch-thermischen Eigenschaften wird in einem späteren Kapitel erfolgen.

Wir haben bereits auf die Ungleichmäßigkeiten in dem Vorkommen der Moorerden hingewiesen, haben darauf aufmerksam gemacht, daß nicht nur örtliche Verschiedenheiten eine große Rolle spielen, sondern weiterhin, daß in demselben Lager sehr erhebliche Unterschiede bestehen, in bezug auf die Beimengung von erdigen Bestandteilen und mehr oder minder zersetzten Pflanzenteilen an verschiedenen Stellen und in verschiedenen Tiefen des Lagers.

Es geht hieraus mit Notwendigkeit hervor, daß man auf Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Vorkommen, auf Grund von Analysen vereinzelter Proben, nicht zu viel Wert legen darf, vor allen Dingen, daß man diese Daten nicht als Unterlagen für ein vergleichsweises Abschätzen der Güte des einen und des anderen Moores benutzen sollte.

Wir verzichten aus diesem Grunde auch auf die Wiedergabe von Beispielen für die Zusammensetzung der Moorerden. Ausführliches Material bieten die Mooruntersuchungen von Zörkendörfer, die Bäderbücher und der 6. Band dieses Handbuchs.

Während der Drucklegung dieses Buches ist eine Abhandlung von M. Winckel[1] erschienen. Winckel nimmt in Übereinstimmung mit A. Baumann und E. Gully[2] an, daß es sogenannte Humussäuren im Moor überhaupt nicht gibt. Er hält die vermeintlichen Humussäuren für Kolloide; diese sollen eine geringe elektrische Spannung veranlassen, welche die Trennung der Ionen herbeiführt. Neben den Analysenzahlen müssen deshalb nach ihm die Methoden der modernen physikalischen und elektrochemischen Wissenschaft zur Untersuchung der Moore herangezogen werden.

Für die Existenz der Humussäuren treten R. Kobert und Lisa Triller[3] ein und stützen sich dabei neben anderen Arbeiten auf die Veröffentlichungen von Br. Tacke, H. Süchting, Arnd und Dirks[4] und Br. Tacke,

[1] Zeitschrift für Balneologie 1915/16, 8, 129.
[2] Mitt. d. kgl. Bayer. Moorkulturanstalt Heft 3, S. 52 und Heft 4, S. 31.
[3] Zeitschrift für Balneologie 1916/17, 9, 15. — In dieser Abhandlung ist auch eine ausführliche Zusammenstellung der in Betracht kommenden Literatur gegeben.
[4] Landw. Jahrbücher 1911, 41, 717.

A. Dunsch und Th. Arnd[1]), nach welchen die sogenannten Humuskolloide zum größten Teil aus einer Substanz bestehen, die sich elektrolytisch wie eine 3- oder 4-basische Säure verhält, wenn sie auch keine entsprechenden Salze zu bilden vermag. Kobert und Triller haben weiter nachgewiesen, daß die freien kolloiden Humussäuren, aus Moor dargestellt, eine adstringierende Wirkung auf Blutkörperchen besitzen. Starke adstringierende Wirkungen haben weiter die in dem Moor vorhandenen löslichen Tonerdesalze, weshalb Kobert und Triller eine quantitative Bestimmung derselben nach halbjähriger Reifung des betreffenden Moores verlangen; diese Angabe ist in Bezug auf die löslichen Ferrisalze zu ergänzen[2]).

Kobert und Triller kommen zu dem Schluß, daß in den Mooren drei für die therapeutische Wirkung der Moorbäder als Adstringenzien in Betracht kommende Substanzgruppen enthalten sind oder wenigstens enthalten sein können, nämlich lösliche Aluminiumsalze, lösliche Ferrisalze und freie Humussäuren. Diese drei Faktoren müssen für jedes einzelne Moorbad quantitativ geprüft werden. Für diese Prüfung kommt neben der chemischen Analyse die biologische Bewertung mittels Blutkörperchen wesentlich in Betracht, da die Chemie das Humussäuregemisch der einzelnen Moorarten noch nicht zu zergliedern vermag.

Nach Winckel konnte man annehmen, daß Gerbstoffe und die aus diesen durch Verwitterung, durch Oxydation, hervorgegangenen Phlobaphene an den therapeutischen Wirkungen des Moorbades beteiligt sind. Kobert und Triller wiesen darauf hin, daß sehr wahrscheinlich gut gereiftes Moor, welches aus größerer Tiefe stammt, in der Reduktionsprozesse vor sich gehen, weniger Gerbstoff enthält, als noch nicht reife oberflächliche Moorerde, ja daß ersteres häufig völlig gerbstoffrei befunden werden wird. Dieser Anschauung, daß der Gerbstoffgehalt kein Gradmesser für die Güte eines Moores ist, schließt sich in einer späteren Veröffentlichung auch Winckel[3]) an.

Die von Kobert und Triller empfohlene biologische Untersuchung der Moore dürfte neue Wege für Studium und Beurteilung der Moore eröffnen.

Die aus Moor ausgelaugten und durch Eindampfen gewonnenen anorganischen Salze kommen als Moorextrakt in den Handel und sollen, mit oder ohne Humus zur Anwendung gebracht, einen gewissen Ersatz der Moorbäder im häuslichen Gebrauch bieten. Nach den chemischen Verhältnissen können diese Moorextrakte nichts anderes sein, als im wesentlichen Ferrosulfat, Eisenvitriol, wie man ihn in jeder Drogenhandlung erstehen kann. Es dürften deshalb derartige Präparate zu bewerten sein, wie das von P. Hoffmann[4]) angedeutete Vorgehen. Dieser hat darauf hingewiesen, daß man daran denken könne, den Torf- oder Pflanzenmooren bei der Badebereitung Ferrosulfat und Schwefelsäure zuzumischen, um sie den Mineralmooren gleichwertig zu gestalten. — Ähnlich dürften Moorlaugen, aus den natürlichen Moorlagern abgepumpte Flüssigkeiten, zu beurteilen sein.

---

[1]) Landw. Jahrbücher 1913, 45, 195.

[2]) Über die Technik der Versuche finden sich genauere Angaben in der Abhandlung von Kobert und Triller a. a. O. S. 19 und R. Kobert, Über das Verhalten der Adstringenzien zu roten Blutkörperchen. Vortrag gehalten in der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock. Rostock, Warkentien 1915, sowie Collegium 1915, Nr. 539, 540, 545 und 1916, Nr. 553.

[3]) Zeitschrift für Balneologie 1916/17, 9, 39.

[4]) Zeitschrift für analytische Chemie 1901, 40, 25.

12. Mineralschlamme.

Den Moorbädern nahe stehen die Schlammbäder. Es ist hier deshalb auch der zur Bereitung derselben benutzte Schlamm zu besprechen.

Für diesen Zweck dienen Ablagerungen verschiedener Art. So liefert z. B. in Pöstyén (Ungarn) die sulfatische Schwefeltherme Schlammablagerungen, welche für Badezwecke benutzt werden und eine natürliche Wärme von 60° C besitzen.

Weiterhin wird z. B. in Nenndorf und Eilsen aus einem Lager gegrabener Schlamm unter Behandlung mit Schwefelwasser, dem vorkommenden natürlichen Mineralwasser, für die Zwecke der Bäderbereitung geeignet gemacht.

Schließlich gehören hierher noch die Fango-Vorkommen, welche ähnlichen Zwecken dienen. Fango ist ein Produkt vulkanischer Tätigkeit. In Italien, in Battaglia (Prov. Padua), wo heiße, sulphatische Kochsalzquellen dem vulkanischen Felsboden von Santa Elena entströmen, befinden sich auf dem Boden von heißen Quellseen feinschlammige Ablagerungen, welche als Fango (Schlamm) bezeichnet werden. Diese werden mit dem heißen Thermalwasser, in ihm suspendiert, aus dem Erdinnern herausbefördert und den Seen zugeführt, wodurch bedingt ist, daß auch trotz der Gewinnung des Schlammes und der dadurch bedingten Verminderung sich dieser immer wieder und wieder erneuert.

In chemischer Beziehung bestehen diese Schlamme im wesentlichen aus feinem Quarzsand und unlöslichen Silikaten. Die Menge der vorhandenen löslichen Bestandteile ist, wie sich aus der Natur der Verhältnisse ergibt, sehr gering. Organische Substanz ist entweder nicht oder nur in sehr zurücktretender Menge vorhanden.

Der Schlamm von Pöstyén ist eine schwarze, gleichförmige, sehr plastische Masse mit schwachem Schwefelwasserstoffgeruch. Beim Liegen an der Luft wird er bröcklich und färbt sich braun. Der Schlamm von Pöstyén ist stark radioaktiv. Die Radioaktivität wird durch den Thoriumgehalt des Schlammes, welchen W. von Hemilian[1] zu 1,34% Thoriumoxyd (ThO_2) angibt, mit bedingt und deshalb regeneriert.

Der Fango di Battaglia ist in frischem Zustand von dunkelgrauer Farbe und riecht nach Schwefelwasserstoff. Beim Stehen an der Luft verliert er den Schwefelwasserstoffgeruch und trocknet zu einer hellgrauen, zu feinstem Pulver leicht zerreiblichen Masse ein, welche neben dem feinen Quarzsand und den Silikaten in nicht unerheblicher Menge Calciumkarbonat (Kalkspat) enthält. Bei der mikroskopischen Untersuchung hat Holdermann in einem Wirrwarr von zum Teil schön ausgebildeten, säulenförmigen Kristallen zahlreiche Trümmer mehr tafelförmiger Kristalle, sowie amorphe Körper beobachtet. Uhlig hat Feldspat und spärlich Augit festgestellt. Über das ganze Gesichtsfeld zerstreut fanden sich zahlreiche Kieselpanzer von untergegangenen, niederen Pflanzenorganismen aus der Familie der Bacillariaceen (Diatomeen)[2].

Ganz ähnlich beschaffen wie der Fango di Battaglia ist der Eifelfango, Neuenahr, welchen man im weiteren Gebiet des Laacher Sees, im Brohltal in der Gegend des Bausenberges, gefunden hat. Auch hier handelt es sich um ein Produkt vulkanischer Tätigkeit, welches seine jetzige Beschaffenheit der Mitwirkung des Wassers zu verdanken hat. Der Eifelfango ist zwischen den Fingern leicht zerreiblich, teils erdig fein, teils gröber und mit größeren Bröckchen von Basalt und Grauwacke, sowie Augitkriställchen und Blättern von schwarzem Magnesiaglimmer vermengt. In dünnen Schichten konnten als Zeugen vulkanischer Herkunft die Mineralien Augit,

---

[1] Briefliche Mitteilung.

[2] E. Sommer, Fango und Fangobehandlungen. Mit Untersuchungen von Ludwig und Holdermann.

Olivin und Magnesiaglimmer, in einer braunen Grundmasse liegend, nachgewiesen werden[1].

Fango di Battaglia und Eifelfango Neuenahr sind radioaktiv und zeigen in dem Elster-Geitelschen Elektroskop unter gleichen Versuchsbedingungen etwa den gleichen Voltabfall für je 200 g 5,5 Volt stündlich[2]. (Vgl. auch S. 340.)

Beide Fangosorten, entsprechend vorbereitet, kommen als vollständig geruchlose, ganz feine Pulver in den Handel, die mit heißem Wasser oder mit Wasser und Dampf verarbeitet, einen zähen, pastenartigen Brei liefern, der sich der Körperoberfläche außerordentlich gut anschmiegt und auch nach dem Antrocknen fast gar nicht rissig wird, sondern eine fest zusammenhängend bleibende Masse bildet, welche durch schlechte Wärmeleitung ausgezeichnet ist.

Schließlich wird in vielen Bädern, wo geeignete Vorkommen sind, im Herbst der für den Gebrauch der nächsten Kurzeit erforderliche Schlamm aus Lagern gegraben, durch ein Walzwerk zerkleinert, in einer Schlammmühle unter fortwährendem Zusatz von Schwefelwasser gut durchgemahlen und dann in ausgemauerte Reservoire gebracht, wo während des Winters die Aufbewahrung stattfindet, unter fortwährendem Überrieseln und Durchtränken mit Schwefelwasser. Bei Beginn der Kurzeit wird der geförderte Schlamm in einer zweiten Schlammmühle nochmals durchgemahlen und dann in einem Rührbottich, unter Zusatz von Schwefelwasser, in einen Brei verwandelt. Dieser fließt nun in den Dampfdrucker, welcher ihn unter Dampfdruck bis in den großen Bottich der Schlammküche befördert. Hier wird der Schlamm wiederum durch ein Rührwerk in Bewegung gesetzt und nun erst in die fahrbaren Wannen abgelassen. Die Erwärmung des Breies geschieht in der Wanne selbst durch frei ausströmenden Dampf, desgleichen die Herstellung der endgültigen Konsistenz, da sehr verschiedene Temperaturen und Konsistenzgrade zur Anwendung kommen.

Allgemein werden bei dem Schlamm kaum die chemischen Eigenschaften, und nahezu ausschließlich die physikalischen und vor allem die physikalisch-thermischen in Frage kommen. Heißer Mineralschlamm und heißer Fango kühlen sich nach dem Ergebnis einiger Versuchsreihen von F. Lübben[3]) etwas rascher ab als Wasser, trotzdem der Abkühlung entgegen die schlechte Wärmeleitung und die Unmöglichkeit der Verschiebung der Schichten wirken.

Mit Rücksicht auf den eng begrenzten Raum mußte von der Aufnahme des sehr umfangreichen Schriftenverzeichnisses zu dieser Arbeit abgesehen werden.

---

[1]) J. Uhlig, Geologisch-petrographisches Gutachten über den Eifelfango Neuenahr.

[2]) Wilhelm Müller, Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde, Bonn, chemische Abteilung. Sitzung vom 20. Februar 1911.

[3]) F. Lübben, Das thermische Verhalten von Moorbrei und anderen Aufschwemmungen. Balneologische Zeitung 1909, 20, 51 und 60.

Kapitel III.

Das Meerwasser.

Von Prof. Dr. A. Merz (Berlin).

1. Der Salzgehalt.

a) Die Zusammensetzung des Meerwassers.

In den stehenden Gewässern des Landes ist der Gehalt an gelösten festen Stoffen großen Schwankungen sowohl nach der Gesamtmenge wie nach der Zusammensetzung unterworfen. In den humiden Gebieten, in denen der Niederschlag die Verdunstung überwiegt, beträgt der Salzgehalt der Seen meist noch nicht 0,5 g auf den Liter Wasser, und gelegentlich sinkt er auf weniger als 0,02 g herab. Dagegen kann er sich in den Seen der ariden Gebiete, wo die Verdunstung den Niederschlag übertrifft, auf 200 bis fast 300 g im Liter erheben. Und während in den Süßwasserseen die Kalziumkarbonate die hervorragendste Rolle spielen, treten in den stärker konzentrierten Salzseen namentlich die Natriumsalze und in einigen besonders salzreichen Seen die Magnesiumchloride in den Vordergrund.

Ganz anders wie die von einander getrennten und in ihren chemischen Verhältnissen von der geographischen Eigenart ihrer näheren Umgebung abhängigen Seen verhält sich das geschlossen die Erde umflutende Weltmeer. Im größten Teil der Ozeane schwankt der Salzgehalt bloß zwischen 34 und 38‰. Nur in den innersten Winkeln der Ostsee und anderer landumschlossener Meere mit reicher Süßwasserzufuhr findet sich brackiges Wasser von nur 0,5—1‰ Salzgehalt, das eben noch eine salzig-bittere Geschmacksempfindung auslöst. Anderseits weist selbst das Rote Meer, das in einem der trockensten und heißesten Gebiete der Erde liegt, und einer nennenswerten Süßwasserzufuhr entbehrt, nirgends einen höheren Salzgehalt als 43‰ auf. Denn die klimatischen Gegensätze und die Ungleichheit der Süßwasserzufuhr vermögen den Salzgehalt der Meere nur in bescheidenem Maße zu differenzieren, da die durch Dichteunterschiede und Winde bedingten Strömungen immer wieder einen Ausgleich der Gegensätze bewirken. Noch viel gleichmäßiger als die Konzentration ist die Zusammensetzung der im Meerwasser gelösten Salze, wie zuerst G. Forchhammer erwiesen und später W. Dittmar aus den Proben der Challenger-Expedition bestätigt hat. Letzterer hat 77 vollständige Analysen von Wasser aus fast allen Zonen und Tiefen des Weltmeeres ausgeführt, und daraus die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate abgeleitet[1].

E. Ruppin hat gezeigt, daß die Abweichung der Einzelwerte von den hier mitgeteilten Mittelwerten noch viel kleiner ist als Dittmar selbst angenommen hat, wenn man die als $CaCO_3$ berechnete Alkalinität, die von Dittmar zu hoch erhalten

Tabelle 1. Zusammensetzung des Seewassers nach W. Dittmar.

	In Prozent aller Salze		In Prozent aller Salze	In 1000 g normalen Ozeanwassers
Cl	55,292	NaCl	77,758	27,213
Br	0,188	$MgCl_2$	10,878	3,807
SO_3	6,410	$MgSO_4$	4,737	1,658
CO_2	0,152	$CaSO_4$	3,600	1,260
CaO	1,676	K_2SO_4	2,465	0,863
MgO	6,209	$CaCO_3$*)	0,345	0,123
K_2O	1,332	$MgBr_2$	0,217	0,076
Na_2O	41,234			
Insgesamt	100,000	Insgesamt	100,000	35,000

wurde, vom Salzgehalt abzieht. Da die Alkalinität im Meerwasser nur sehr geringe Unterschiede aufweist, ist dies für die Prüfung der Konstanz der Zusammensetzung zulässig. Es ergibt sich dann, daß der Unterschied zwischen dem aus der Analyse abgeleiteten und dem aus dem Chlorgehalt durch Multiplikation mit einer Konstanten berechneten Salzgehalt im Mittel nur 0,027‰ beträgt, und nur in 3 von den 77 Fällen 0,06‰ übersteigt[2]). Noch schärfer erhellt diese Konstanz des Chlorkoeffizienten im Seewasser aus 9 Doppelbestimmungen, die S. P. L. Sörensen 1902 ausgeführt hat; er erhielt als mittlere Differenz des beobachteten und des aus Cl berechneten Salzgehaltes 0,0065‰, als größte Differenz 0,0135‰. Eine neuerliche Untersuchung von 14 Meerwasserproben verschiedener Herkunft, die Stenius und Ruppin unabhängig von einander vorgenommen haben, bestätigte abermals die Konstanz der Cl- und SO_3-Werte. Wir dürfen daher behaupten, daß die Konstanz in der Zusammensetzung des Meerwassers so groß ist, daß die Abweichungen die Fehlergrenze der Analysen kaum übersteigen.

Allerdings konnte diese vorzügliche Übereinstimmung nur dadurch erzielt werden, daß der Salzgehalt etwas anders als bis dahin definiert wurde. Denn es hatte sich gezeigt, daß beim Eindampfen der Meerwasserproben Chlorwasserstoff, Kohlensäure und vermutlich auch wägbare Mengen Bromwasserstoff verloren gingen und eine genaue Korrektion hierfür nur sehr umständlich und auch nicht ohne Schaffung neuer Fehlerquellen ermittelt werden konnte. So entschloß sich Sörensen den Begriff Salzgehalt etwas anders zu definieren und in Übereinstimmung damit die Salzbestimmung so auszuführen, daß er jene Korrektionen vermeiden konnte. Hatte man bis dahin als Salzgehalt die Gewichtsmenge aller in 1000 g Meerwasser gelösten Salze verstanden, so definierte Sörensen als Salzgehalt die Gewichtsmenge der in 1000 g Meerwasser gelösten festen Stoffe mit der Beschränkung, daß man alles Brom durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt, alles Karbonat in Oxyd umgebildet und alle organischen Stoffe verbrannt denkt. Diese Definition ergibt einen etwas zu geringen Zahlenwert für den Salzgehalt, doch ist der Unterschied gegenüber den Werten nach der ersten Definition gering und wenig variierend. Er beträgt für normales Ozeanwasser von 35‰ nur 0,03‰, so daß die nach der älteren Definition erhaltenen Werte ohne Reduktion benutzt werden können. Auf Grund der Doppelbestimmungen von Sörensen hat M. Knudsen die Formel abgeleitet

$$S = 0{,}030 + 1{,}8050\ Cl.$$

*) Und alle sonstigen vorhandenen Salze.

worin S den Salzgehalt nach der neuen Definition bedeutet. Man braucht demnach bloß den leicht feststellbaren Chlorgehalt einer Meerwasserprobe zu bestimmen, und kann dann mit Hilfe obiger Formel den Salzgehalt berechnen[1]. Knudsen hat auf Grund dieser Untersuchungen die Beziehungen zwischen Chlorgehalt, Salzgehalt und Dichte des Meerwassers in sehr bequemer Form tabuliert[2].

Die Chlortitrierung ist gegenwärtig die herrschende Methode für die Salzgehaltsbestimmung des Seewassers. Denn die Bestimmung des Gesamtsalzgehaltes ist, wie bereits ausgeführt wurde, umständlich und nicht in befriedigender Weise durchzuführen und die indirekten, physikalischen Methoden sind entweder sehr zeitraubend (Pyknometermessungen, Aräometrierung mit Nansenschen Senkaräometern) oder ergeben eine geringere Genauigkeit; dies trifft z. B. für die früher übliche Aräometrierung mit Stengelaräometern und die Bestimmung der Lichtbrechung mit dem Eintauchrefraktometer zu, die beide eine Genauigkeit von nur 0,1 ‰ erzielen lassen. Dagegen kann man mit der Chlortitrierung den Salzgehalt auf 0,02 ‰ genau bestimmen und dennoch in einer Stunde leicht 12 Proben titrieren. Man bedient sich als Titer einer Lösung von 373 g chemisch reinen kristallisierten Silbernitrat auf 10 l destillierten Wassers. Läßt man diese Lösung aus einer Burette zu einer Seewasserprobe hinzufließen, so bildet sich so lange ein weißer Niederschlag von Chlorsilber, bis alles Chlor der Seewasserprobe gefällt ist. Diesen Moment erkennt man durch Zusatz von 3—4 Tropfen einer Kaliumchromatlösung (10 g auf 100 ccm destillierten Wassers) zur Seewasserprobe; denn sobald das Chlor verbraucht ist, bildet sich das rote Chromsilber. Allerdings wird auch schon vorher etwas Chromsilber gebildet; indem man aber während dieses Vorganges die Probe fortwährend kräftig rührt, bringt man das schon vor Ausfällung der gesamten Chlormenge entstandene Chromsilber immer wieder zum Zerfallen und eine dauernde Rotfärbung tritt erst ein, wenn das ganze Chlor ausgeschieden ist. Sobald also dauernde Rotfärbung eintritt, ist der Zufluß der Silbernitratlösung abzusperren und die verbrauchte Menge des Silbernitrates an der Burette abzulesen.

Man verwendet praktisch für die Titrierung automatische, in Doppelkubikzentimeter geteilte Buretten, die ein Ablesen von 0,01 dieser Einheit gestatten. Für das Abmessen der Meerwasserprobe bedient man sich 15 ccm fassender automatischer Pipetten. Der Indikator wird aus einem Tropffläschchen zugesetzt. Da die Silbernitratlösung gegen Lichteinwirkung sehr empfindlich ist, so bewahrt man sie am besten in dunkelbraunen Flaschen auf, aus denen man sie entweder in die automatische Knudsenburette zufließen oder in die automatische Richtersche Flaschenburette emporpumpen kann. Die Knudsenburette ermöglicht ein etwas rascheres Arbeiten, die Flaschenburette ein leichteres Reinhalten des Apparates. Die Seewasserproben bewahrt man, um sie vor Verdunstung zu bewahren, in 200 ccm fassenden Glasfläschchen mit Patentverschluß auf. Die große Genauigkeit kann aber nur dadurch erzielt werden, daß man die Konzentration des Titers durch Titrieren mit sogenanntem Normalwasser prüft. Es sind dies in Glastuben eingeschmolzene Seewasserproben, deren Chlorgehalt sehr exakt im Zentrallaboratorium der Internationalen Meeresforschung in Kopenhagen bestimmt wird, das die Tuben gegen Bestellung abgibt. Die Differenz zwischen dem durch die eigene Titrierung erhaltenen und dem auf der Tube vermerkten Chlorgehalt gibt den Gesamtfehler der Titrierung. Die Reduktion, die sich hieraus für Seewasserproben von anderem Chlorgehalt ergibt, ist aus Knudsens Hydrographischen Tabellen zu ersehen. Um diesen Gesamtfehler möglichst gleichmäßig zu halten, ist es wichtig, daß die Titerpalastasche und alle Wasserproben möglichst gleiche Temperatur haben und daß alle Manipulationen bei jeder Titrierung möglichst gleichmäßig und in der gleichen Zeit vorgenommen werden. Vor allem muß stets auf denselben roten Ton titriert werden. Trotzdem ist es erforderlich, nach jeder 10.—15. Probe eine Normalwasserprobe einzuschieben, um sich von der Konstanz des Fehlers zu überzeugen. Die gesamte Titriereinrichtung kann von der Glaspräzisionsfirma E. Richter und Wiese in Berlin, oder vom genannten Laboratorium in Kopenhagen bezogen werden. Es empfiehlt sich, bei der Bestellung anzugeben, in welchem Meeresgebiete gearbeitet werden soll, da die Form der Buretten nach dem Salzgehalt der Proben etwas verschieden ist.

Da es für viele Zwecke wünschenswert ist, sofort eine Orientierung über den Salzgehalt zu erlangen, oder auch eine geringere Genauigkeit genügt, so sei hier noch kurz auf die Aräometrierung mit Stengelaräometern hingewiesen. Man bedient sich meist eines Satzes von fünf Instrumenten für die verschiedenen Dichtegrade. Bei der Durchführung der Aräometrierung, die ein wesentlich größeres Wasserquantum erfordert, ist besondere Sorgfalt auf die gleichzeitig, oder noch besser sowohl am Beginn wie am Schlusse der Messung vorzunehmende Temperaturbestimmung zu verwenden, da die Dichte mit der Temperatur sich stark ändert.

Auch ist darauf zu achten, daß häufig die Wassertemperatur im oberen und unteren Teil des Meßzylinders verschieden ist. Die Aräometer sind sehr sauber, besonders fettfrei zu halten, weil sonst leicht die Größe und damit das Gewicht der Kapillarwelle und folglich die Angabe des Instrumentes gefälscht wird. Die Ablesung des Aräometers darf nicht geschehen, so lange ihm zahlreiche Luftbläschen anhaften. Diesem Übelstande und der Ungleichheit der Wassertemperatur kann durch wiederholtes Auf- und Abwärtsbewegen des Instrumentes abgeholfen werden. Man vermeide aber dabei, das Instrument anderswo als an der Spitze zu berühren. Sehr unreines Wasser muß vor der Aräometrierung filtriert werden, wobei allerdings leicht die Konzentration durch Verdunstung sich erhöhen kann. Das Auge ist bei der Ablesung von unten her allmählich in die Wasseroberfläche einzustellen, und die Ablesung in der Lage vorzunehmen, wo die ganze Fläche nur mehr als Linie erscheint. Die Reduktion der Ablesung wegen der Temperatur entnimmt man ebenfalls den Hydrographischen Tabellen. Als Bezugsquellen kommen wieder die schon genannten Stellen in Betracht[1].

Die Form der oben gegebenen Gleichung, welche für Cl = 0 dennoch einen kleinen Salzgehalt gibt, soll es möglich machen, sie auch für Proben aus Flußmündungen zu verwenden. Denn bekanntlich führen die Flüsse zwar eine geringe Salzmenge aber nahezu keine Chloride. Dem Ansatze entsprechend hat die Formel streng genommen nur für Brackwasserproben aus Gebieten Giltigkeit, deren Flüsse einen Salzgehalt von ungefähr 0,03‰ haben. Dies trifft z. B. bei den Flüssen der nördlichen Ostsee zu. In anderen Gebieten, wo die Flüsse einen höheren Salzgehalt besitzen, z. B. an den deutschen Küsten der Nord- und Ostsee und an den Küsten des Mittelmeers liefert die Formel etwas zu kleine Werte für den Salzgehalt, doch wird der Fehler kaum jemals 0,1‰ erreichen[2]. — Überhaupt zeigen die Zahlen der Tabelle 1, daß die Zusammensetzung des Meerwassers eine gänzlich andere wie die des Flußwassers ist. Denn während letzteres trotz aller lokalen Verschiedenheiten vorzüglich Karbonate (etwa 60% aller Salze; davon etwa fünf Sechstel Kalziumkarbonat), in zweiter Linie Sulfate (10%) und erst in dritter Linie Chloride (5%) enthält, stehen im Meerwasser diese voran. Nach Dittmar entfallen nicht weniger als 88,6% aller Salze auf die Chloride, 10,8% auf die Sulfate und nur 0,35% auf die Karbonate und alle übrigen Salze. Schon diese fundamentalen Unterschiede deuten darauf hin, daß der Salzgehalt des Meeres nicht ohne weiteres aus der Salzzufuhr der Flüsse abgeleitet werden kann. Allerdings wäre es unrichtig anzunehmen, daß Flußwasser, das durch Verdunstung die Konzentration des Meerwassers erreicht hätte, dieselbe prozentuale Verteilung der Salze besitzen müßte wie das ursprüngliche Flußwasser. Denn eine Anreicherung des im Flußwasser so reichlich vorhandenen Kalziumkarbonates ist ausgeschlossen, da seine Menge abhängig ist von der gleichzeitig im Wasser vorhandenen freien Kohlensäure, diese aber im Gleichgewicht zu dem nur wenig veränderlichen Kohlensäuregehalt der Atmosphäre stehen muß. Infolgedessen muß das weiterhin herbeigeführte Kalziumkarbonat dauernd, sei es durch direkte chemische Fällung, sei es durch Mithilfe der Organismen ausgeschieden werden. Es müssen dabei allmählich die Karbonate der Alkalimetalle (Na, K) in den Vordergrund treten. Weiterhin erfolgt die Ausscheidung des Kalziumsulfates, und bei einem Salzgehalt von 20‰ auch die des Natriumsulfates und -karbonates, so daß nunmehr das Natriumchlorid zur Herrschaft gelangt. Erkennen wir somit, daß die verschiedene Zusammensetzung von Fluß- und Meerwasser zum erheblichen Teile auf dem verschiedenen Grade ihrer Konzentration beruht, so dürfen wir doch nicht verhehlen, daß damit das Problem nicht gelöst ist. Denn einerseits verlaufen die hier angedeuteten Vorgänge je nach den äußeren Umständen recht mannigfach, andererseits zeigen jene Salzseen, die eine ähnliche Konzentration wie das Meerwasser besitzen, eine recht erhebliche Abweichung in der Zusammensetzung gegenüber dem Ozeanwasser. Es drängen vielmehr alle Überlegungen zu der Annahme, daß das Meer seinen Salzgehalt nicht den Flüssen

verdankt, sondern daß es von seiner Bildung ab salzig gewesen ist. Diese Annahme würde auch die gleichmäßige Zusammensetzung des Meerwassers verständlich machen. Denn es besteht ja aus einem Gemisch verdünnter Lösungen, und diese diffundieren, unabhängig voneinander, in einem gegebenen Raum solange, bis jede von ihnen gleichmäßig in dem Raume verteilt ist. Allerdings muß der Salzgehalt schon wegen der unzweifelhaften Veränderung in der Temperatur des Meeres in geologischen Zeiträumen einer allmählichen Veränderung unterworfen gewesen sein. Die Einwirkung der Flüsse kann anderseits in nichtgeologischen Zeiträumen nur eine äußerst geringe sein, die vollständig außerhalb unseres Messungsbereiches liegt. Darauf weist nicht nur die eben gegebene Darlegung über die Beziehung zwischen Konzentration und Zusammensetzung, sondern auch die minimale Menge des jährlich zugeführten Flußwassers und seiner Salze gegenüber den ozeanischen Wassermassen. Da das Wasservolumen des Weltmeeres auf 1330 Millionen Kubikkilometer und das Gewicht seiner Salze auf 484 × 10^{14} Tonnen berechnet[7]), die jährliche Abflußmenge der Flüsse auf 30,640 cbkm[8]) und das mitgeführte Salz auf 5160 Millionen Tonnen geschätzt wird[9]), so ergibt sich, daß die Flüsse unter gleichbleibenden Verhältnissen rund 43,000 Jahre brauchen würden, um den Ozean aufzufüllen, aber 92 Millionen Jahre, um ihm eine ebensogroße Salzmenge zuzuführen, wie er gegenwärtig besitzt. Diese Rechnung soll nichts weiteres zeigen, als daß jede etwa vorhandene Einwirkung der Flüsse auf den Salzgehalt der Ozeane in historischen Zeiträumen nicht zur wahrnehmbaren Geltung gelangen kann. Wir sind aber so weit davon entfernt, die durch chemische und biologische Prozesse bedingten Umwandlungen im Meerwasser sicher überschauen zu können, daß wir uns überhaupt kein zuverlässiges Urteil über etwaige, wenn auch außerordentlich langsame Änderungen in der Zusammensetzung des Meerwassers bilden können.

Die Überlegung, daß der Ozean vom Uranfang an salzig war, führt uns auch zur Annahme, daß im Meerwasser wahrscheinlich alle Elemente, wenn auch zum größeren Teil in außerordentlicher Verdünnung, gelöst vorhanden sind. Bisher konnten allerdings nur 32 Elemente festgestellt werden, und unter diesen haben, wie Tabelle 1 zeigt, nur Chlor, Brom, Schwefel, Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium als Salzbildner Bedeutung. Die im Meerwasser nachgewiesenen Elemente seien im Folgenden zusammengestellt[10]): Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Fluor, Chlor, Brom[11]), Jod[12]), Bor, Kohlenstoff, Silizium, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Radium[13]), Baryum, Strontium, Kalcium, Magnesium, Aluminium, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Silber[14]), Gold, Zink[15]), Blei, Arsen[16]). Während die meisten dieser Elemente wenigstens qualitativ direkt im Seewasser oder in seinen Niederschlägen nachgewiesen wurden, sind einige, nämlich Baryum, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer und Blei bisher nur in Meeresorganismen oder deren Abscheidungen aufgefunden worden.

Es wäre aber verfehlt, anzunehmen, daß die salzbildenden Elemente in der Weise zu Salzen verbunden im Meerwasser enthalten sind, wie es in Tabelle 1 angegeben ist, oder wie sie in den Salinen zum Niederschlag kommen oder einstens in den Steinsalzlagern ausgeschieden wurden. Denn das Meerwasser ist ein Gemisch verdünnter Lösungen, und in solchen verdünnten wässrigen Lösungen treten Salze, Säuren und Basen nach den grundlegenden Untersuchungen von S. Arrhenius und van 't Hoff mehr oder weniger in elektrolytischer Dissoziation auf. In diesem Zustande sind die genannten Verbindungen in bestimmtem Ausmaße in ihre Ionen gespalten, das sind entweder elektrisch positiv (Kationen) oder elektrisch negativ (Anionen) geladene Atome und Atomgruppen, die nur in der Lösung existenz-

fähig sind. Wird die Konzentration des Meerwassers durch Verdunstung allmählich erhöht, so wird die Dissoziation immer geringer, bis schließlich die Ionen in der Weise sich zusammenfinden, wie es in den Salinen und Steinsalzlagern der Fall ist.

Krümmel berechnet angenähert, daß im Seewasser durchschnittlich 9 von 10 Molekülen der Salzkomponenten in ihre Ionen zerfallen sind. Der Grad der Dissoziation dieser Komponenten ist aber durchaus kein gleich hoher, denn er hängt nicht nur von der Konzentration und — in kleinem Ausmaße — von der Temperatur dieser Lösungen, sondern auch von der Natur der gelösten Verbindungen ab. Immer muß aber zwischen den nicht dissoziierten Molekülen und den freien Ionen ein Gleichgewichtszustand bestehen und infolgedessen die Dissoziation einer Verbindung (Elektrolyten) abnehmen, wenn dem Seewasser von den betreffenden Ionen weitere zugeführt werden.

b) Die Verteilung des Salzgehaltes.

Die Höhe des Salzgehaltes an der Meeresoberfläche ist in erster Linie durch die Beziehung zwischen Niederschlag und Verdunstung, also durch klimatische Verhältnisse bedingt. Der Salzgehalt ist demgemäß hoch in trocken-warmen Gebieten und niedrig in regenreichen und in kalten Gebieten. An den Küsten ist er infolge der Süßwasserzufuhr durch die Flüsse meist etwas geringer als auf offener See. In den Äquatorialgebieten der Ozeane bleibt der Salzgehalt wegen des außerordentlichen Niederschlagreichtums unter dem ozeanischen Mittel von 35‰, doch sinkt er meist auch nicht unter 34‰ herab, da die Verdunstung bei den hohen Temperaturen recht beträchtlich ist. Gegen die Roßbreiten beider Hemisphären, die durch ein sehr trockenes, warmes Klima ausgezeichnet sind, steigt der Salzgehalt auf 36–37‰ an; im Nordatlantischen Ozean, der einen besonders hohen Salzgehalt besitzt, werden fast 38‰ erreicht. Gegen die höheren Breiten sinkt der Salzgehalt mit vermehrtem Niederschlag und fallender Temperatur wieder und in den Polargebieten, wo die Zufuhr von Flußwasser (Nordpolbecken) und Landeis (Antarktis) besonders groß und die Verdunstung minimal ist, werden nur Werte von 30‰ bis kaum 31‰ erreicht. Die Übereinstimmung zwischen der Verteilung des Salzgehaltes und den Klimagebieten ist jedoch nicht so vollständig, wie es nach dieser schematischen Übersicht erscheinen konnte. Denn die Salzgehaltsverteilung wird ebenso wie die Temperatur in weitgehendem Maße durch die Meeresströmungen modifiziert. Auf die Art dieser Einwirkung wird in Kapitel III in Zusammenhang mit der Temperaturverteilung hingewiesen. Hier sei nur darauf aufmerksam gemacht, daß die Golfstromtrift und ihre Fortsetzung, der Irische und der Atlantische Strom, warmes atlantisches Wasser von mehr als 35‰ Salzgehalt an den europäischen Küsten vorbei bis in das Nordpolbecken verfrachten, wo es oberflächlich allerdings von salzarmen, kalten Polarwassern bedeckt ist.

In den Nebenmeeren findet man häufig stärkere Abweichungen vom normalen Salzgehalt als in den Ozeanen. Denn die Nebenmeere erstrecken sich stets nur über ein einziges Klimagebiet und je nach dessen Eigenart ist ihr Salzgehalt höher oder niedriger als in den Ozeanen. Die Höhe der Abweichung wird durch die Breite der Verbindung mit dem Ozean, das Vorzeichen der Abweichung durch das Klima und das Verhältnis zwischen der Süßwasserzufuhr aus dem Einzugsgebiet und der Größe des Meeresbeckens bestimmt. Nebenmeere mit breiter Verbindung zum Ozean, wie z. B. die Nordsee, haben nur geringe Abweichungen, stark abgeschnürte Nebenmeere, wie die Ostsee oder das Mittelmeer, das Rote Meer und der Persische Meerbusen

weichen sehr stark ab. In den innersten Teilen der Ostsee, die eine außerordentlich reiche Süßwasserzufuhr empfängt, findet man nur wenige Promille Salzgehalt, im nördlichsten Teile des Roten Meeres wurden dagegen schon 43‰ beobachtet. Einige für unsere Zwecke besonders wichtige Nebenmeere seien noch etwas näher betrachtet.

In die Nordsee (vgl. Anm. 64—66) dringt von Nordwesten her eine breite, durch den Kanal eine schmale Zunge „Atlantischen Wassers" von mehr als 35‰ Salzgehalt vor, doch sind diese beiden Gebiete südlich der Doggerbank durch etwas salzärmeres Wasser getrennt. Dieses Wasser von 34—35‰ Salzgehalt, das kurz als „Nordseewasser" bezeichnet wird, umgibt auf allen Seiten das atlantische Wasser. Entlang den deutschen, dänischen und norwegischen Küsten wird es auf einer ziemlich breiten Zone von noch salzärmerem Wasser, dem „Bankwasser" von 30—34‰ abgelöst. An den Flußmündungen selbst wird der Salzgehalt naturgemäß noch stärker vermindert. Im Gebiet der deutschen Seebäder liegt der Salzgehalt meist zwischen 30—32‰. Im Küstengebiet zeigt der Salzgehalt einen deutlichen jährlichen Gang mit einem Minimum im Frühjahr und einem Maximum im Winter, wie folgende 15jährige Mittel für Helgoland (vgl. Anm. 65) beweisen:

Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.	Jahr
33,06	32,44	32,27	31,44	31,26*	31,42	31,58	31,87	31,95	32,28	32,80	**32,90**	32,11

Die größten Extreme, die hier zur Beobachtung gelangten, waren 22,3‰ und 35,1‰. Die starken Erniedrigungen treten ein, wenn das Elbwasser, das sich sonst unter der Einwirkung der Erdrotation an die Küste der Dithmarschen drängt, vom Winde gegen Helgoland getrieben wird; der ganz vereinzelt hohe Wert deutet, falls er zu Recht besteht, auf eine abnorme Ausbreitung des atlantischen Wassers hin.

In den Verbindungspforten zwischen Nord- und Ostsee wird der Salzgehalt rasch niedriger. Am inneren Ende des Skagerrak beträgt er noch 28‰, am inneren Ende des Kattegat (Feuerschiff Schultz Grund) nur mehr 18‰, in der Lübecker Bucht 12—13‰, bei Gjedser 10‰.

Diese rasche Salzgehaltsabnahme in den Meeresstraßen der Beltsee hat zur Folge, daß hier häufig außerordentlich starke Salzgehaltsschwankungen vorkommen, wenn der in der Regel durch die Pforten auslaufende Strom unter der Einwirkung stürmischer Winde seine Richtung verkehrt. So ist, um nur eines der von H. Spethmann ausführlich behandelten Beispiele (vgl. Anm. 66) zu geben, bei Drogden im Sund in einem solchen Fall der Salzgehalt vom 9.—10. November 1910 von 8,9‰ auf 22,0‰ gestiegen.

Nur sehr langsam nimmt weiterhin in der Ostsee der Salzgehalt nach Osten und Norden ab. So finden wir bei Arkona auf Rügen noch 8‰ und selbst in der Danziger Bucht noch 7,2‰. Da der auslaufende Strom durch die Erdrotation an die schwedischen Küsten gedrängt wird, so sind an diesen die Salzgehalte immer etwas niedriger als an den gegenüberliegenden deutsch-russischen. Der Jahresgang des Salzgehaltes verläuft hier ähnlich wie im Küstenwasser der Nordsee, wie folgende drei Beispiele zeigen. Der Zusammenhang mit der Wasserführung der Flüsse, die im Frühjahr infolge der Schneeschmelze Hochwasser und im Winter Niedrigwasser haben, ist hier unverkennbar. Es sei betont, daß diese Ausführungen nur für die ausströmende salzarme Oberschicht, nicht aber für die einströmenden salzreicheren Tiefenschichten gelten.

	Februar	Mai	August	November	Jahr
Schultz-Grund	**22,6**	16,1*	17,9	19,3	18,2
Arkona	**8,5**	7,7*	7,8	7,8	7,95
Danziger Bucht	**7,3**	7,3*	7,2	7,2	7,2

Im Mittelmeer (vgl. Anm. 68) nimmt der Salzgehalt im Gegensatz zur Ostsee von Westen nach Osten zu, da in derselben Richtung Wärme und Trockenheit des Klimas sich erhöht. Von etwa 36,5‰ nahe der Straße von Gibraltar steigt der Salzgehalt auf fast 38‰ in der Umgebung von Malta und auf über 39‰ in den levantinischen Gewässern. Da das oberflächlich einströmende salzärmere Wasser durch die Erdrotation nach rechts gedrängt wird, so ist der Salzgehalt an den südlichen Küsten geringer als an den nördlichen. So haben die algerischen Küsten weniger als 37‰ Salzgehalt, die französisch-italienische Riviera weist dagegen bis 38‰ auf.

Wasser von mehr als 38‰ dringt vom Mittelmeer auch in die Adria ein und hält sich hier unter dem Einfluß der Erdrotation näher an die dalmatinischen Gestade, während an den italienischen Küsten das durch die Süßwasserzufuhr der Alpen- und Apenninenflüsse verdünnte Wasser abströmt. Der Salzgehalt nimmt dementsprechend vom Norden nach Süden und von der italienischen nach der österreichischen Seite zu. So sind vor Grado Salzgehaltswerte von 20—37‰, bei Pirano 33—38‰, bei Abbazia 36,7—37,6‰, bei Lussin 37,3—38,2‰ und bei Lesina 36,8—38,5‰ beobachtet worden. Diese Angaben beruhen allerdings z. T. auf älteren, nicht so exakten Beobachtungen und die angegebenen Differenzen mögen teilweise etwas zu groß sein. Jedenfalls ersieht man, daß die Schwankungen in den salzreicheren südlichen Gebieten kleiner als im Golf von Venedig sind. Hier erzeugt die stark wechselnde Süßwasserzufuhr große jahreszeitliche Schwankungen des Salzgehaltes, der hier, wie in der Ostsee, sein Minimum im Frühjahr (Grado 30‰, Pirano 37‰) und sein Maximum im Winter erreicht. Die Veränderungen des Salzgehaltes mit den Winden und Gezeiten in den deutschen Meeren und in der Adria sind im Kapitel III in Zusammenhang mit den analogen Temperaturänderungen gewürdigt.

Auch in das Ägäische Meer dringt an der Ostseite salzreiches Mittelmeerwasser ein, das hier sogar über 39‰ hat, während an der Westseite das aus den Dardanellen kommende und von den Balkanflüssen gespeiste salzärmere Wasser von weniger als 37‰ abfließt. Das Schwarze Meer mit seinem riesigen Einzugsgebiet wasserreicher Ströme hat nur in seinem zentralen Teile über 18‰, in der Bucht von Odessa sinkt der Salzgehalt auf unter 15‰ herab.

2. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Meerwassers.

a) Die Dichte.

Von größter Bedeutung für die Hydrographie ist die Dichte des Meerwassers, denn von ihr hängt zum großen Teile die Wasserbewegung ab; aber auch biologisch spielt sie eine wichtige Rolle, denn sie bedingt die größere oder geringere Tragfähigkeit des Wassers. Aber unsere Kenntnis von den Beziehungen zwischen Temperatur, Salzgehalt und Dichte des Seewassers hat erst seit Beginn dieses Jahrhunderts einen

auch hohen Anforderungen genügenden Stand erreicht. Es waren die auf Veranlassung der Internationalen Meeresforschung durchgeführten Untersuchungen von C. Forch über die Volumausdehnung des Seewassers mit der Temperatur und die schon erwähnten Arbeiten von S. P. L. Sörensen über den Chlor- und Salzgehalt des Seewassers, welche M. Knudsen die Möglichkeit boten, jene Beziehungen in exakter Weise festzustellen und sie in bequemer Form zu tabellieren (vgl. Anm. 3 und 4). Diese Tabulierung war umso notwendiger, als sich die Beziehungen der Dichte zur Temperatur und auch zum Salzgehalt als recht kompliziert ergaben. So leitete er für die Beziehung zur Temperatur folgende Formel ab:

$$\sigma_t = \Sigma_t + (\sigma_0 + 0{,}1324)\,[1 - A_t + B_t\,(\sigma_0 - 0{,}1324)].$$

Hierin ist $\sigma_t = 1000\,(D_t - 1)$, wobei D_t die Dichte des Seewassers bei der Temperatur t bedeutet; ist also $D_t = 1{,}02800$, so ist $\sigma_t = 28{,}00$. Analog ist $\sigma_0 = 1000\,(D_0 - 1)$, wobei D_0 die Dichte des Wassers bei 0° bedeutet; diese Umformung soll vor allem eine kürzere, übersichtlichere Schreibweise für die Dichtewerte ermöglichen, indem an ihrer Stelle immer die bequemen Symbole σ_t und σ_0 verwendet werden. Ferner ist $\Sigma_t = -\dfrac{(t - 3{,}98)^2}{503\,570} \cdot \dfrac{t + 283}{t + 67{,}26}$.

$$A_t = t\,(4{,}7867 - 0{,}098185\,t + 0{,}0010843\,t^2) \times 10^{-3},$$
$$B_t = t\,(18{,}030 - 0{,}8164\,t + 0{,}01667\,t^2) \times 10^{-6}.$$

Nicht ganz so kompliziert sind die Beziehungen zum Chlor- und Salzgehalt, indem Knudsen hierfür folgende Formeln erhielt:

$$\sigma_0 = -0{,}069 + 1{,}4708\,Cl - 0{,}00157\,Cl^2 + 0{,}0000398\,Cl^3$$
$$\sigma_0 = -0{,}066 + 0{,}8149\,S - 0{,}000482\,S^2 + 0{,}0000068\,S^3,$$

worin Cl den Chlorgehalt und S den Salzgehalt bedeutet. Jedenfalls ersieht man aus diesen Formeln sofort, daß zwischen Dichte und Salzgehalt keine einfache Proportionalität besteht, wie man lange angenommen hatte.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Veränderung der σ_t-Werte mit Temperatur und Salzgehalt; man erhält daraus leicht die D_t-Werte, da nach der oben gegebenen Formel $D_t = 1{,}0000 + \dfrac{\sigma_t}{1000}$.

Tabelle 2. Veränderung von σ_t mit Temperatur und Salzgehalt.

Salzgehalt ‰	0	5	10	15	20	25	30	35	40
σ_t, wenn t = 0°	−0,13	3,97	8,02	12,04	16,06	20,06	24,10	28,13	32,16
σ_t, wenn t = 10°	−0,27	3,67	7,57	11,44	15,31	19,19	23,08	26,98	30,88
σ_t, wenn t = 20°	−1,77	2,09	5,86	9,64	13,41	17,18	20,98	24,76	28,56
σ_t, wenn t = 30°	−4,33	−0,65	3,15	6,86	10,57	14,28	18,01	21,75	25,50

Die in der Kolonne „Salzgehalt 0‰" angegebenen Werte gelten für destilliertes Wasser und sind nur zum Vergleiche mit aufgenommen. Das negative Vorzeichen läßt erkennen, daß die Dichte für die betreffenden σ geringer ist als die Dichte destillierten Wassers bei 4°, die bekanntlich gleich 1,00000 ist. Aus der Tabelle lassen sich leicht die großen Dichtedifferenzen berechnen, die in den Meeren der Erde herrschen. So finden wir für die Badesaison an der deutschen Ostseeküste zwischen Rügen und Memel, in welcher Zeit dort an der Oberfläche ein Salzgehalt von etwa 7—8‰ und eine Temperatur von rund 18° anzutreffen ist, eine Dichte von ungefähr 1,00400 bis 1,00475, in den Nordseebädern erreicht sie dagegen in derselben Zeit bei ähnlicher

Temperatur aber bei einem Salzgehalt von ungefähr 36‰ einen Wert von rund 1,02150 und in den Adriabädern, wo sich mit einer Temperatur von 24° ein Salzgehalt von etwa 37‰ vereinigt, steigt die Dichte sogar auf 1,02500 und noch mehr. Wir sehen hier natürlich von den noch viel höheren Dichtewerten ab, die am Boden des Weltmeeres infolge der, wenn auch geringen Zusammendrückbarkeit des Meerwassers, erreicht werden. Denn diese Tatsachen haben für den Zweck des vorliegenden Werkes kein Interesse. Aus demselben Gesichtspunkt werden auch fernerhin, soweit dies angeht, die Erscheinungen nur soweit behandelt werden, als sie für das Oberflächenwasser des Weltmeeres von Bedeutung sind.

Von Wichtigkeit, namentlich für die Wärmeverteilung im Meere, ist die Beziehung zwischen der Temperatur und dem Dichtigkeitsmaximum des Seewassers. Während bekanntlich reines Wasser das Dichtemaximum bei 4° hat, wird im Meerwasser dieses Maximum bei umso tieferen Temperaturen erreicht, je höher der Salzgehalt ist. Nach M. Knudsen erhält man die Temperatur des Dichtemaximums aus der Formel

$$t_{(max)} = 3{,}96 - 0{,}266\,\sigma_0$$

mit einer Genauigkeit von wenigen Hundertstelgraden. In der Tabelle 3 ist nach einer Berechnung Krümmels die Beziehung zwischen Salzgehalt und Temperatur des Dichtemaximums dargestellt.

Tabelle 3. Beziehung zwischen Salzgehalt und Temperatur des Dichtemaximums.

Salzgehalt ‰	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$t_{(max)}$	3,95	2,93	1,86	0,77	−0,31	−1,40	−2,47	−3,52	−4,54

b) Osmotischer Druck, Siedepunktserhöhung, Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung.

Von größter biologischer Bedeutung ist der osmotische Druck[17]) des Seewassers, denn sein Betrag ist ausschlaggebend für die Wechselwirkung zwischen dem Seewasser und dem Zellinhalt der Organismen. Die rasche Verminderung des osmotischen Außendruckes, die entsteht, wenn man Meeresorganismen plötzlich in Süßwasser versetzt, führt häufig ihren Tod herbei.

Der osmotische Druck wird durch das Bestreben der gelösten Stoffe, sich im Lösungsmittel gleichmäßig zu verteilen, hervorgerufen. Er verhält sich analog zum Gasdruck und ist demgemäß proportional der Konzentration der Lösung und deren absoluter Temperatur. Der osmotische Druck steigt demnach im Seewasser mit der Höhe des Salzgehaltes und mit dem Betrage der Temperatur. Vergleicht man aber die tatsächliche Höhe des osmotischen Druckes in Seewasser, wie sie in der Tabelle 4 gegeben ist[18]), mit den Werten, die man erhält, wenn man die Konzentration der Moleküle der gelösten Stoffe zugrunde legt, so ersieht man, daß erstere Werte wesentlich größer sind. Die Ursache für diese Differenz liegt in der elektrolytischen Dissoziation des Seewassers. Denn durch den Zerfall der Moleküle in ihre Ionen wird die Zahl der frei beweglichen Teilchen vermehrt und infolgedessen muß der osmotische Druck, der ja durch die Stöße solcher Teilchen bewirkt wird, größer sein als die Berechnung nach der Zahl der Moleküle ergibt[19]). Schon daraus ersieht man die Bedeutung der elektrolytischen Dissoziation für die Einwirkung des Meerwassers auf die Organismen. Sie wird noch dadurch gesteigert, daß auch andere Eigenschaften, wie z. B. die chemische

Aktivität der gelösten Stoffe, die elektrische Leitfähigkeit u. a. durch den Dissoziationsgrad bedingt sind.

Tabelle 4. Osmotischer Druck des Meerwassers in Atmosphären.

Salzgehalt ‰	1	5	10	15	20	25	30	35	40
Temperatur 0°	0,65	3,57	6,44	9,69	12,98	16,32	19,67	23,12	26,59
10°	0,68	4,01	6,68	10,05	13,48	16,92	20,39	23,97	27,67
20°	0,71	4,15	6,91	10,40	13,93	17,52	21,11	24,82	28,54
30°	0,75	4,30	7,15	10,76	14,41	18,12	21,84	25,67	29,52

Die Tabelle zeigt, daß die Zunahme des osmotischen Druckes mit dem Salzgehalt eine außerordentlich große ist und der Druck selbst infolgedessen für die einzelnen Meere sehr verschieden sein muß. So ergibt sich, daß von Ost nach West fortschreitend, in den deutschen Ostseebädern der osmotische Druck des Seewassers im Sommer 4,5—7,0 Atmosphären beträgt, für die deutschen Nordseebäder erhält man mehr als 20 Atmosphären und im Badewasser der französisch-italienischen und der österreichischen Riviera erreicht er sogar 26,5 Atmosphären.

Die physikalische Chemie hat enge Beziehungen zwischen dem osmotischen Druck, der Siedepunktserhöhung, der Dampfdruckerniedrigung und der Gefrierpunktserniedrigung der verdünnten Lösungen aufgedeckt, und da wir ja auch das Meerwasser als ein Gemisch verdünnter Lösungen auffassen, so wollen wir diese Erscheinungen im Anschluß an den osmotischen Druck behandeln.

Die Erhöhung des Siedepunktes des Meerwassers gegenüber reinem Wasser hätte kein praktisches Interesse, wäre damit nicht eine Erniedrigung des Dampfdruckes verbunden. Die Erhöhung des Siedepunktes wird verständlich, wenn man überlegt, daß neben der Überführung des Lösungsmittels in Dampfform noch eine Trennungsarbeit geleistet werden muß, da ja die gelösten Stoffe fast gänzlich im Reste der Lösung zurückbleiben. Es ist demnach zur Überführung in die Dampfform eine größere Energiemenge erforderlich, als bei reinem Wasser. Die Erhöhung des Siedepunktes beträgt aber, wie Tabelle 5 zeigt, selbst für sehr salzreiches Wasser nur wenige Zehntelgrade.

Da nun das Sieden eintritt, wenn der Dampfdruck gleich dem Atmosphärendruck geworden ist, so muß der Dampfdruck des Meerwassers bei gleicher Temperatur kleiner als der des reinen Wassers sein. Und zwar ergibt sich, daß die relative Dampfdruckverminderung[29]) gleich der molaren Konzentration ist. In Tabelle 5 sind die von Krümmel berechneten Werte für die Siedepunktserhöhung und Dampfdruckerniedrigung bei steigendem Salzgehalt zusammengestellt.

Tabelle 5. Siedepunktserhöhung und Dampfdruckerniedrigung im Seewasser gegenüber reinem Wasser.

Salzgehalt ‰	5	10	15	20	25	30	35	40
Siedepunktserhöhung . . .	0,08°	0,16°	0,23°	0,32°	0,39°	0,47°	0,56°	0,64°
Dampfdruckerniedrigung in Millimeter . . .	2,11	4,23	6,45	8,47	10,75	12,97	15,22	17,56

Aus dieser Erniedrigung des Dampfdruckes folgt, daß das Seewasser langsamer wie Süßwasser verdunstet und zwar in einem mit steigendem Salzgehalt zunehmenden

Grade. Es wird demnach die Meeresverdunstung unter gleichen klimatischen Bedingungen in salzreichen Meeren kleiner sein als in salzarmen. Sie muß demnach in der Nordsee wesentlich größer wie in der Ostsee sein. Sie muß relativ besonders herabgedrückt sein in den salzreichsten Meeren, also im Mittelländischen und im Roten Meer und in den Roßbreiten der Ozeane. So wirkt die Dampfdruckerniedrigung ausgleichend auf die Salzgehaltsunterschiede, wie sie durch klimatische Faktoren und Süßwasserzufuhr bedingt werden. Die vorliegenden Beobachtungen bestätigen diese Überlegungen. So fand E. Mazelle in Triest, daß bei Temperaturen von 15—25° die Verdunstung von Adriawasser mit 37,3‰ Salzgehalt nur 83% der Süßwasserverdunstung betrage[21]), während Okada in Japan die Verdunstung für gleiche Temperaturen, aber Seewasser von bloß 26,6‰ zu 95,3% fand[22]). Allerdings sind diese beiden Messungsreihen nicht streng vergleichbar.

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Seewassers gegenüber reinem Wasser wird durch dieselbe Überlegung verständlich wie die Siedepunktserhöhung. Denn auch bei der Eisbildung geht fast nur das Lösungsmittel in die feste Phase über und der Rest der Lösung wird dadurch konzentrierter. Es liegt demnach der Gefrierpunkt des Meerwassers unter dem Gefrierpunkt des reinen Wassers, und die Erniedrigung ist proportional der molaren Konzentration und damit auch proportional der Dampfdruckverminderung. Ihre Beziehung zum Salzgehalt ist nach einer Mitteilung von M. Knudsen[23]) in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6. Gefrierpunktserniedrigung im Seewasser gegenüber reinem Wasser.

Salzgehalt ‰	1	5	10	15	20	25	30	35	40
Gefrierpunkt	−0,05°	−0,27°	−0,55°	−0,80°	−1,07°	−1,35°	−1,63°	−1,91°	−2,20°

Die erwähnten Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Siedepunktserhöhung, Dampfdruck- und Gefrierpunkterniedrigung machen es möglich, bei der Ermittlung dieser Werte von der Gefrierpunktserniedrigung auszugehen, die am leichtesten experimentell bestimmt werden kann. Aus der Gefrierpunktsbestimmung berechnet man verhältnismäßig einfach den osmotischen Druck und aus diesem endlich Siedepunktserhöhung und Dampfdruckerniedrigung für dieselbe Konzentration.

c) Die elektrische Leitfähigkeit.

Es wurde schon angeführt, daß die elektrische Leitfähigkeit des Seewassers durch seinen Dissoziationsgrad bedingt ist. Denn je mehr die elektrisch-neutralen Moleküle in positiv und negativ geladene Ionen zerfallen sind, um so mehr vermag eine verdünnte Lösung den elektrischen Strom zu leiten. Das fast gar nicht dissoziierte reine Wasser leitet demgemäß auch den elektrischen Strom nahezu nicht. Tabelle 7 zeigt nun die Beziehung der elektrischen Leitfähigkeit zu Salzgehalt und Temperatur nach einer von E. Ruppin[24]) durchgeführten Untersuchung.

Tabelle 7. Elektrische Leitfähigkeit des Seewassers in reziproken Ohm.

Salzgehalt ‰		1	5	10	15	20	25	30	35	40
Temperatur	0°	0,001	0,005	0,009	0,014	0,018	0,022	0,025	0,029	0,032
	15°	0,001	0,007	0,014	0,020	0,026	0,032	0,038	0,043	0,049
	30°	0,002	0,010	0,019	0,027	0,035	0,043	0,051	0,059	0,066

Es ist demnach der Einfluß der Temperatur bei höheren Salzgehalten recht stark, aber auch die Einwirkung des Salzgehaltes ist bedeutsam, da ja der Dissoziationsgrad bei den im Weltmeer vorkommenden Konzentrationen sehr wenig verschieden ist und demnach mit steigender Konzentration mehr Ionen zur Verfügung stehen. Es bietet die elektrische Leitfähigkeit mithin die Möglichkeit, Temperatur oder Salzgehalt des Seewassers zu bestimmen, doch ist es noch nicht gelungen, vollkommen befriedigende Resultate zu erlangen[25].

Eine kartographische Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit im Oberflächenwasser des Weltmeeres müßte nach unserer Tabelle meist einen verhältnismäßig engen Anschluß an die Verteilung der Temperatur aufweisen, in manchen Nebenmeeren, besonders in der Ostsee würden dagegen die Unterschiede in der Verteilung des Salzgehaltes maßgebend sein. Die Schwankungen der Leitfähigkeit am selben Orte müssen aber, wenigstens in den Küstengewässern der europäischen Meere vornehmlich von der Temperatur bedingt sein, da diese eine große, der Salzgehalt aber nur eine kleine jährliche Schwankung besitzt.

Nach außen verhält sich das Meerwasser elektrisch neutral. Denn aus den elektrisch neutralen Molekülen können bei der Dissoziation nur gleiche Mengen der beiden entgegengesetzten Elektrizitäten entstehen.

d) Oberflächenspannung und innere Reibung.

Die Oberflächenspannung des *Meerwassers* ist nur wenig größer als die des reinen Wassers, da die Elektrolyte in wässriger Lösung nur wenig diese Kraft ändern, die bekanntlich in der Molekularattraktion begründet ist. Da auf der Oberflächenspannung die Erscheinung der Kapillarwelle beruht, so läßt sich ihre Größe durch die Kapillarkonstante angeben, worunter man das an der Einheit der Benetzungslinie emporgehobene Flüssigkeitsgewicht versteht. In Tabelle 8 sind die allerdings noch nicht sehr sicheren Werte der Kapillarkonstante des Seewassers bei 0° auf Grund einer Untersuchung von Krümmel[26] angegeben, während die Änderungen mit der Temperatur nach G. Jäger[27] aus der Gleichung $\alpha = \alpha_0 (1 - \varepsilon t)$ berechnet sind, in der die Konstanten $\alpha_0 = 77{,}09$, $\varepsilon = 0{,}00232$ und t die Temperatur bedeutet.

Tabelle 8. Oberflächenspannung des Seewassers in Dynen.

Salzgehalt ‰	0	10	20	30	40
Temperatur 0°	77,09	77,31	77,53	77,75	77,97
10°	75,30	75,52	75,74	75,96	76,18
20°	73,51	73,73	73,95	74,17	74,39
30°	71,72	71,95	72,17	72,38	72,61

Auch die innere Reibung des *Seewassers* ist nur wenig größer als die des reinen Wassers. Die Bestimmung ihrer absoluten Größe[28], die ebenfalls von der Ionenkonzentration abhängig ist, gestaltet sich sehr schwierig und ist deshalb nicht einmal noch für reines Wasser einwandfrei festgestellt. Dagegen ist es viel leichter Relativwerte abzuleiten. Dies haben für Seewasser E. Ruppin und O. Krümmel[29] durchgeführt und die von ihnen gewonnenen Werte sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Es wird dabei der Koeffizient der inneren Reibung, der gleich der Arbeit ist, welche geleistet werden muß, um zwei Flächen von 1 qcm Größe in 1 Sekunde einander parallel um ebensoviel zu verschieben als ihre Entfernung beträgt, für

reines Wasser bei 0° = 100 gesetzt. Sein absoluter Wert in c. g. sec. Einheiten beträgt für reines Wasser von mittlerer Temperatur 0,011.

Tabelle 9. Innere Reibung des Seewassers in Relativwerten.

Salzgehalt ‰	0	10	20	30	40
Temperatur 0°	100,0	101,3	103,2	104,5	105,8
10°	73,0	74,5	75,8	77,2	78,5
20°	56,2	57,4	58,6	59,9	61,1
30°	44,9	46,0	47,0	48,1	49,1

Die Tabelle zeigt sofort, daß die geographische Verteilung der Reibung im Weltmeer in erster Linie durch die Temperatur bestimmt wird. In den Tropenmeeren ist sie kaum halb so groß wie in den Polarmeeren. Diese Tatsache ist hydrographisch besonders für die Theorie der Meeresströmung bedeutungsvoll und biologisch namentlich für die Planktonorganismen wichtig. Denn ihre Schwebefähigkeit steigt mit zunehmender Reibung. Es hat deshalb Wesenberg-Lund die interessanten jahreszeitlichen Formänderungen des Süßwasserplanktons unserer Seen auf die großen von den Temperaturänderungen bedingten jahreszeitlichen Unterschiede der Dichte und besonders der inneren Reibung des Seewassers zurückgeführt. Neuerdings hat allerdings R. Woltereck eine andere sehr bemerkenswerte Auffassung von diesen Formänderungen gewonnen[30]).

e) Die Radioaktivität.

Dem sehr geringen Radiumgehalt des Seewassers (vgl. Anm. 13) entspricht auch seine sehr geringe Radioaktivität. Doch ist unsere Kenntnis von diesem Gegenstande noch eine äußerst minimale. Eine Untersuchung von Ostseeproben, die allerdings erst 2 Tage nach der Aufholung vorgenommen wurde, vermochte überhaupt keine Emanation nachzuweisen[31]). W. Knoche[32]) erhielt bei Untersuchungen im Atlantik durchschnittlich eine Emanation von 0,12 Mache-Einheiten[33]), J. Laub[34]) fand ebenda in guter Übereinstimmung 0,14 M.-E. Dagegen hat Knoche[35]) im südöstlichen Pazifik im Mittel von 30 Beobachtungen 0,05 M.-E. gemessen, und dieses Resultat wird durch 31 Beobachtungen Laubs im gleichen Gebiete bestätigt, die 0,08 M.-E. ergaben. Es scheint demnach, als ob die Emanation in dem untersuchten Gebiete des Pazifischen Ozeans kleiner als im Atlantischen wäre. Die wichtigen Fragen, ob die Emanation mit Temperatur und Salzgehalt des Meerwassers sich ändert, ob sie in Küstennähe größer als auf offener See ist und ob ihre Ursache im Gehalt des Meerwassers an radioaktiven Stoffen liegt, müssen heute noch unbeantwortet bleiben.

f) Durchsichtigkeit und Farbe.

Die Absorption der Sonnenstrahlung und die Farbe des Meerwassers sind für die Zwecke der vorliegenden Zusammenfassung nach verschiedener Richtung von Interesse. So ist die Absorption der Sonnenstrahlung für die Erwärmung und Durchleuchtung des Seewassers von Bedeutung und läßt ebenso wie die Farbe einen Rückschluß auf die Reinheit des Wassers zu. Und die Physiognomie der Meeresoberfläche, die auf die Psyche des Menschen einen tiefen Eindruck ausübt, wird nicht nur durch Seegang und Beleuchtung, sondern auch durch Klarheit und Farbe ganz wesentlich bestimmt.

Die Absorption der Sonnenstrahlung im Meerwasser ist eine selektive, das heißt es werden die Strahlen verschiedener Wellenlänge nicht im gleichen Maße vom Seewasser verschluckt. In ausgezeichneter Weise zeigen dies Untersuchungen von K. Grein[26]) in den klaren, blauen Gewässern von Capri, über die Tabelle 10 orientiert.

Tabelle 10. Lichtabnahme mit der Tiefe (Tausendstel der in 1 m Tiefe vorhandenen Lichtmenge).

Farbenbereich	Rot	Orangegelb	Grün	Blaugrün	Blau	Blauviolett
Wellenlänge in $\mu\mu$	680—610	620—585	570—535	545—486	475—426	425—400
Tiefe 5 m	3,7	2,5	250	250	450	866
10	2,7	2	166	166	437	800
20	0,03	1,2	5,8	21	277	666
50	0,002	0,03	2,2	2,5	201	200
100	—	0,001	0,03	0,03	3,5	10
200	—	—	0,004	0,01	0,04	1

Diese Beobachtungen, die allerdings nur den sichtbaren Teil des Spektrums für die Wellenlängen von 400—680 $\mu\mu$ umfassen, zeigen, daß die Absorption der Sonnenstrahlung im Roten Teile des Spektrums viel größer als im blauen Teile ist und daß infolgedessen in größerer Tiefe das blaue Licht fast ausschließlich herrscht. Diese selektive Absorption kommt dadurch zustande, daß die langwelligen roten bis grünen Strahlen imstande sind, die Wassermoleküle in Schwingung zu versetzen, wodurch sie als Licht verloren gehen, d. h. in Wärme umgesetzt oder absorbiert werden, während die kurzwelligen blauen Strahlen diffus reflektiert werden[27]). So bewirkt die selektive Absorption, daß uns klares tiefes Meerwasser blau erscheint. In seichtem, selbst klarem Wasser müssen wir dagegen grüne Farben erwarten, da bei geringer Schichtdicke auch der rote bis grüne Teil des Spektrums an der Farbengebung noch beteiligt ist.

Die Erscheinungen werden aber dadurch kompliziert, daß das Meerwasser nicht vollkommen klar ist, vielmehr in demselben zahlreiche kleine Lebewesen schweben, anorganische Sinkstoffe suspendiert und in Küstennähe manchmal Farbstoffe aufgelöst sind. Je mehr Plankton und Sinkstoffe im Seewasser enthalten sind, umso ausgiebiger werden sie, gleich einem Schirm das einfallende Licht reflektieren und absorbieren, mithin die Durchleuchtung der tieferen Schichten vermindern und gleichzeitig die Farbe auch in tiefem Wasser ins Grünliche bis Gelbe verschieben. Besitzen sie eine gut ausgesprochene Eigenfarbe, so vermögen sie diese dem Wasser aufzudrücken, wie dies häufig mit grünen und braunen Algen der Fall ist. Es existiert mithin, wie J. Gehrke[28]) betont hat, keine eindeutige Beziehung zwischen Farbe und Klarheit des Meeres, aber es entspricht jeder Farbe eine Maximalsichttiefe und diese wächst gegen den blauen Teil des Spektrums.

Zur Bestimmung der Klarheit des Wassers bedient man sich meist einer weißen Scheibe von etwa 45 cm Durchmesser, die man allmählich in die Tiefe läßt, bis sie dem Auge entschwindet. Die erreichte Tiefe bezeichnet man als Sichttiefe. Der Lichtstrahl legt dabei den doppelten Betrag der Sichttiefe zurück. Es können mit diesem Verfahren natürlich nur angenäherte Relativwerte für das Eindringen der Lichtstrahlen in das Wasser gewonnen werden. Eine viel empfindlichere Methode stellt die Exposition photographischer Platten dar[29]), zumal

ja gerade die chemisch wirksamsten Strahlen am wenigsten absorbiert werden. Ein direkter Vergleich der erhaltenen Werte ist nur bei gleicher Empfindlichkeit der verwendeten Platten und gleicher Expositionsdauer möglich. K. Grein hat mit dieser Methode bei Capri noch in 1500 m Tiefe Lichteindrücke erhalten. — Die Eigenschaft des Seewassers, die chemisch wirksamen Strahlen am meisten durchzulassen, ist biologisch von Bedeutung, da gerade diese Strahlung für die Lebensprozesse sehr wichtig ist.

Zur Farbenbestimmung benutzt man meist die Forelsche Farbenskala[40], die von einer rein blauen Lösung von Kupfersulfat ausgeht und durch fortschreitende Zumischung von gelbem chromsauren Kali in bestimmten Mengenverhältnissen eine Reihe von Lösungen erzielt, die allmählich vom Blau bis zum Gelbgrün hinüberleiten. Die Lösungen werden in Glasröhren nebeneinander gereiht und mit den Graden I (blau) bis XI bezeichnet. Für die nördliche Ostsee reicht allerdings diese Skala nicht aus. W. Ule[41] hat eine entsprechende Ergänzung vorgenommen. Bei der Beobachtung wird unter die Skala weißes Papier gelegt und die Sonnenstrahlung abgeblendet.

Aus unseren Darlegungen ergibt sich, daß die Klarheit des Wassers mit der Entfernung von der Küste zunehmen und die Farbe sich mehr dem blauen Ende des Spektrums nähern muß. Denn die Küste liefert durch ihre sinkstoffbeschwerten Flüsse und durch die küstenzerstörende Wirkung der Brandung eine ungeheure Menge von trübenden Substanzen, und der Seegang vermag den in geringer Tiefe liegenden Meeresboden leicht aufzuwühlen. Aus letzterem Grunde sind ganz allgemein seichtere Meere stärker getrübt wie tiefe, und erscheinen daher aus doppeltem Grunde grünlich. Andererseits sind warme Meere meist blauer als kalte, denn warmes Wasser hat eine viel geringere Tragfähigkeit und schlägt daher Sinkstoffe leichter zu Boden als kaltes Wasser. Rasche Abscheidung einer Trübung kennzeichnet aber auch salzreicheres Wasser gegenüber salzarmem[42] und so erscheinen in der Tat die salzreichen Meere meist herrlich blau.

Es ist daher sehr wohl verständlich, daß von den uns hier am meisten interessierenden Meeren die landumschlossene, salzarme und seichte Ostsee mit 9,5 m die geringste mittlere Sichttiefe besitzt, während sie in der freieren und salzreicheren Nordsee 13,3 m beträgt. Es ist dabei die Sichttiefe für die einzelnen Teile der beiden Meere nicht gleich und in Küstennähe meist 1—2 m geringer als auf offener See. Den größten Einfluß hat die aufrührende Wirkung der Stürme und so sind die geringsten Sichttiefen von 3 m in beiden Meeren nach stürmischem Wetter, die größten Sichttiefen, von 17,4 m in der Ostsee und von 30 m in der Nordsee bei ruhigem Wetter beobachtet worden[43]. Unmittelbar an der Küste ist die Sichttiefe natürlich noch kleiner. So beträgt sie bei Helgoland 4,1 m. Am größten ist sie im Juli mit 7,5 m, am geringsten im Februar mit 2,5 m. Die Extreme sind 17 resp. 5 m[44]. Auch bezüglich der Farbe unterscheiden sich die beiden Meere in beachtenswerter Weise. Denn während der Ostsee blaue Töne gänzlich fehlen und auch die grüne Farbe auf die südlicheren Teile beschränkt ist, die nördlichen aber sogar gelbliche und bräunliche Farben besitzen, weist die Nordsee nur grüne, im Nordwesten sogar blaugrüne Färbung auf. Eine wundervolle blaue Farbe und eine sehr beträchtliche Sichttiefe zeigt das tiefe Mittelländische Meer mit seinem warmen, salzreichen und planktonarmen Wasser und seinen schwächeren Stürmen. Über 20 m sind selbst noch im Golfe von Triest gemessen, 56 m aber in der südlichen Adria[45] und bis zu 60 m vor den syrischen Gestaden. In der nördlichen Adria bringt der borareiche Winter eine Verminderung der Sichttiefe, am geringsten aber ist sie im Frühjahr, wenn die Flüsse ihre trüben Schmelzwasser in den Golf ergießen. Nur bis zu 8 m wurden dann im Golf von Triest beobachtet und in den Lagunen konnte sie bis zu 0,4 m herabsinken[46].

3. Die Temperatur des Meerwassers.

a) Die Wärmezufuhr und die Wärmeabgabe.

Das Verhalten des Seewassers zu den Vorgängen der Erwärmung und Abkühlung ist nicht nur von größter balneologischer und ozeanographischer Bedeutung, sondern durch den Gegensatz gegenüber dem Lande auch von allgemeinstem geophysischen Interesse[47].

Die Strahlung der Sonne und des Himmels ist die einzige in Betracht kommende Wärmequelle für das Weltmeer. Ein Einfluß der Erdwärme oder eine Einwirkung chemischer oder biologischer Prozesse konnte noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Kalte und warme Luftströmungen vermögen die Temperatur des Seewassers auch nur wenig zu beeinflussen, da die Wärmekapazität des Wassers unvergleichlich größer wie die der Luft ist. Wollte man z. B. eine Wasserschicht von nur 0,5 m Dicke dadurch um einen Grad erwärmen, daß man die hierfür erforderliche Wärmemenge der auflagernden Luftschicht entzöge, so müßte man diese bis 100 m über dem Meere um mehr als 16° abkühlen. Aus demselben Grunde muß umgekehrt das Wasser die Temperatur der überlagernden Luft wesentlich beeinflussen. Da die Wärmekapazität des Wassers aber auch größer wie die des festen Erdbodens ist, so müssen schon aus diesem Grunde die Wärmeschwankungen des Seewassers viel kleiner als die des festen Landes sein. Aber es wirken noch eine ganze Reihe anderer Faktoren mit, um dem Meerwasser einen andersgearteten, vor allem aber viel gleichmäßigeren Temperaturgang als dem festen Boden zu verschaffen.

Die Meeresoberfläche nimmt nicht die ganze ihr zugestrahlte Wärmemenge in sich auf, vielmehr wird ein Teil reflektiert und ein anderer zur Verdunstung verbraucht. Die Reflexion von der glatten Wasseroberfläche ist allerdings bei hohem Sonnenstande nur sehr gering, aber bei einer Sonnenhöhe von 20° erreicht sie bereits 13,4%, bei einer Höhe von 10° sogar 34,8% der ganzen Strahlung[48]. Der Verlust ist daher besonders groß in den höheren Breiten und allenthalben bedeutend in den Morgen- und Abendstunden. Infolgedessen hebt auch der morgendliche Temperaturanstieg im Wasser viel später an als in der Luft. Den tatsächlichen Strahlungsverlust durch Reflexion vermögen wir allerdings nicht zahlenmäßig anzugeben, da die Erscheinung durch die Wellenbewegung der Meeresoberfläche außerordentlich kompliziert wird.

Der nicht reflektierte Teil der Strahlung erleidet bei seinem Übertritt in das Wasser eine Brechung zum Einfallslot und damit eine Abschwächung. Der Brechungsindex ändert sich mit der Wellenlänge, nimmt mit steigender Temperatur etwas ab und wächst mit erhöhtem Salzgehalt. Für Seewasser von 18° und 35‰ Salzgehalt beträgt er bei der Fraunhoferschen Linie D 1,33961, für einen Salzgehalt von 10‰ sinkt er auf 1,33502. Die Unterschiede mit dem Salzgehalt sind, wie man hieraus ersieht, so bedeutend, daß man darauf die refraktometrische Methode der Salzgehaltsbestimmung aufbauen konnte. Die Genauigkeit, die man mit den Refraktometern erzielt, ist ungefähr so groß wie bei den Stengelaräometern.

Ein erheblicher Teil der in das Wasser gelangenden Wärmestrahlung wird sofort an der Oberfläche für die ständig vor sich gehende Verdunstung verbraucht. Nehmen wir nach einer Untersuchung von R. Lütgens die durchschnittliche jährliche Verdunstung von der Meeresoberfläche ganz roh zu 1400 mm an[49], so ergibt das für die 361 Mill. Quadratkilometer umfassende Weltmeerfläche unter der Voraussetzung, daß die gesamte zur Verdunstung erforderliche Wärmemenge dem Meere entzogen wird, einen jährlichen Wärmeverlust von rund $2{,}7 \times 10^{20}$ kg-Kal. oder von

75,000 g-Kal. per Quadratzentimeter Fläche. Mit dieser Wärmemenge könnte eine Wasserschicht von 75 m Mächtigkeit um 10° erwärmt werden.

Infolge der stärkeren Verdunstung über dem Meere ist ferner die Ozeanluft stärker mit Feuchtigkeit beladen als die Festlandsluft. Da nun eine wasserdampfreiche Atmosphäre die Wärmestrahlung stärker absorbiert als trockene Luft, so wirkt auch die Verdunstung indirekt mit, um die Wärmezufuhr und die Wärmeabgabe an der Meeresoberfläche zu vermindern und so die Gegensätze der Erwärmung und der Abkühlung abzuschwächen. Da nun die Verdunstung von der Meeresoberfläche am größten in den trocken-heiteren Gebieten der Subtropen ist, so wird hier die abkühlende und ausgleichende Wirkung der Verdunstung besonders wirksam. Und während am Festland diese Gebiete in wasserlosen Wüsten die heißesten Striche der Erde umfassen, von denen aus die Temperatur, wenigstens im Sommerhalbjahr, gegen den Äquator wieder abnimmt, steigt an der Meeresoberfläche die Temperatur von den höheren Breiten gegen das Äquatorialgebiet ununterbrochen an.

Es kommt also der Erwärmung des Wassers nur der Teil der Wärmestrahlung zugute, der weder von der Oberfläche zurückgeworfen noch von der Verdunstung verbraucht wird. Bei ihrem Eindringen in die Tiefe verfällt diese Strahlung, wie oben dargelegt, zum größten Teil der Absorption, immerhin erreicht aber ihre erwärmende Wirkung selbst in 20 m Tiefe schon innerhalb eines Tages einen meßbaren Betrag. Da sich diese Wirkungen addieren, so macht sich die Strahlungswärme im Laufe des Sommerhalbjahres besonders in mittleren Breiten in noch viel größere Tiefen als 20 m fühlbar. Nach früher Gesagtem muß diese Grenze in reinem Wasser tiefer wie in trübem liegen. Allerdings wäre es verfehlt anzunehmen, daß die Wärmestrahlung bis zu den großen 1000—1500 m betragenden Tiefen wirksam sei, in denen Lichteinwirkungen noch nachgewiesen werden konnten. Denn das Wasser absorbiert die langwelligen dunklen Strahlen, die eine besonders große Wärmeenergie besitzen, viel stärker als die kurzwelligen, hellen Lichtstrahlen. Diese Tatsache läßt sich schon aus Tabelle 10 entnehmen, tritt aber noch viel schärfer aus Berechnungen von W. Schmidt entgegen, denen die in Tabelle 11 zusammengestellten Daten entnommen sind[30].

Tabelle 11. Energieverteilung in der Sonnenstrahlung nach Durchgang durch verschieden dicke Wasserschichten. (Energie an der Oberfläche = 1000 gesetzt.)

Wellenlängen in μμ	Schichtdicke des Wassers						
	0 mm	1 mm	1 cm	1 dm	1 m	10 m	100 m
300—600	237,0	237,0	236,9	230,2	229,5	172,0	13,9
600—900	359,7	359,0	353,4	304,9	128,6	9,5	—
900—1200	178,8	172,0	122,8	8,2	—	—	—
1200—1500	86,6	63,3	17,1	—	—	—	—
1500—1800	80,0	27,0	—	—	—	—	—
1800—3000	57,9	1,1	—	—	—	—	—
Summe	1000,0	859,4	730,2	543,3	358,1	181,5	13,9

Diese Zahlen, denen bereits das an der Erdoberfläche zu beobachtende Sonnenspektrum mit seinen durch die Atmosphäre bewirkten Veränderungen zugrunde gelegt ist, gelten streng genommen allerdings nur für reines Wasser, aber wir können sie immerhin benützen, um von den Absorptionsverhältnissen im Seewasser eine angenäherte Vorstellung zu bekommen. Die Tabelle zeigt, daß die Energie der Sonnen-

strahlung bereits in 1 mm Tiefe um 14,1 %, in 1 dm Tiefe sogar schon um 45,1 % und in 1 m Tiefe um 64,2 % abgenommen hat und lehrt, daß diese gewaltige Abnahme fast ausschließlich durch die Absorption im unsichtbaren, ultraroten Teil des Spektrums hervorgerufen wird, der bekanntlich bei einer Wellenlänge von 790 µµ beginnt. So sind bereits in 1 m Tiefe überhaupt keine Wellen von größerer Länge als 900 µµ vorhanden, während die kurzwelligen, sichtbaren Strahlen selbst in 100 m Tiefe noch eine beträchtliche Energie besitzen. Es nimmt demnach die Wärmewirkung viel rascher als die Lichtwirkung mit der Tiefe ab.

Diese Tatsache, daß das Wasser schon in ganz dünnen Schichten eine dunkle Wärmestrahlung zum allergrößten Teil absorbiert, ist von einschneidender Bedeutung für die Erwärmung des Weltmeeres. Wie einerseits dadurch die Sonnenwärme hauptsächlich in der obersten Schicht angehäuft wird, werden anderseits dadurch die tieferen Schichten vor einem Verlust der tagsüber eingenommenen kleinen Wärmemenge während der Nächte oder während kalter Witterungsperioden bewahrt. Denn als niedrig temperierter Körper gibt das Wasser seine Wärme in Form dunkler Wärmestrahlung ab. Da aber diese schon von sehr dünnen Wasserschichten absorbiert wird, so kann eine nennenswerte Wärmeausstrahlung nur von der Oberfläche aus erfolgen, da die tieferen Schichten durch die darüber liegenden Wassermassen davor geschützt sind. Infolgedessen vermögen sich in der Tiefe die durch Strahlung bewirkten täglichen Temperaturanstiege im Laufe des Sommerhalbjahres zu ganz beträchtlichen Beträgen zu summieren, obgleich die Zunahme innerhalb eines Tages nur sehr gering und mit unseren Mitteln schon in 30 m kaum mehr meßbar ist [50]. Es läßt sich roh berechnen, daß im Laufe eines halben Jahres der Temperaturanstieg infolge Einstrahlung in 50 m Tiefe noch weit über einen Grad und selbst in 100 m Tiefe fast noch 0,4° erreicht. Diese Beträge, die für ungetrübtes, reines Wasser und senkrechten Einfall der Strahlen gelten, mindern sich aber auch für mittlere Sonnenhöhen nur wenig [51].

Es vermag also die Wärmestrahlung eine mehr oder weniger mächtige Wasserschicht direkt zu erwärmen, während im festen Erdboden, der für die gesammte Sonnenstrahlung nahezu undurchlässig ist, diese Erwärmung unmittelbar auf die Oberfläche beschränkt bleibt. Dies ist ein weiterer Grund, weshalb die jahreszeitlichen Temperaturgegensätze an der Wasseroberfläche geringer als an der Landoberfläche sein müssen.

b) Die Wärmeverfrachtung.

Im Meere sind aber noch viel mächtiger wirkende Faktoren als die Einstrahlung tätig, um die der Oberfläche mitgeteilte Wärme in die Tiefe zu transportieren und so die Gegensätze zu mildern, während im festen Erdboden nur die wenig leistungsfähige Wärmeleitung an der Fortpflanzung der Wärme arbeitet. Die Wärmeleitung ist allerdings im Wasser noch erheblich schwächer wie im festen Boden, so daß wir sie für unsere Betrachtungen gänzlich vernachlässigen können. Nur auf die Wärmeleitung angewiesen, würde z. B. die tägliche Wärmeschwankung bloß bis 40 cm und selbst die jährliche Periode nur in 7,5 m Tiefe eindringen [52].

Dagegen sind die verschiedenen Formen der Wasserbewegung von allergrößter Bedeutung für die Ausbreitung der Wärme nach der Tiefe. Schon die vom Winde erregte Wellenbewegung vermag bis zu beträchtlichen Tiefen eine Wassermischung hervorzurufen und dadurch Erwärmung und Abkühlung in die Tiefe zu tragen. So finden wir in der Nordsee selbst während des Sommers die Temperatur bis 20 oder 30 m Tiefe völlig ausgeglichen und Windwirkung dürfte daran in erster Linie beteiligt

sein. In den sturmreichen Wintermonaten reicht dieser Ausgleich in den tieferen nördlichen Teilen bis etwa 150 m hinab. Ähnliche Werte ergeben sich auch für die sturmgepeitschten Westwindgebiete der gemäßigten Breiten. Geringer ist natürlich die Tiefenwirkung im heiteren, windarmen Sommer des Mittelmeergebietes. In der Adria macht sich meist schon in den obersten 5 m eine deutliche Temperaturschichtung bemerkbar und in höchstens 15 m Tiefe ist gewöhnlich ein scharfer Sprung in der Temperatur zu beobachten. Die Tiefenwirkung des Seeganges wird aber nicht nur durch die Windstärke, sondern auch durch die vertikale Salzgehaltsanordnung bedingt. Eine rasche Zunahme des Salzgehaltes mit der Tiefe verhindert eine tiefgreifende Windmischung, und so muß sie selbst bei gleicher Windstärke in der nördlichen Adria und in der Ostsee geringer wie in der Nordsee sein, da in jenen Meeren bereits in geringer Tiefe viel salzreicheres Wasser wie an der Oberfläche angetroffen wird.

Die vertikale Salzgehaltsverteilung ist auch bestimmend für die Tiefenwirkung der Konvektion, der eine noch weit größere Bedeutung für den Wärmeausgleich zukommt als der Wellenmischung. Die Konvektion besteht in dem vertikalen Auf- und Absteigen von Wasserteilchen, das dann eintritt, wenn aus irgendeinem Grunde die Dichte der überlagernden Teilchen um soviel größer als die der unterlagernden geworden ist, daß diese Ausgleichbewegung gegen den Widerstand der inneren Reibung und der Schwerkraft ausgeführt werden kann. Ein solches Schwererwerden der Oberflächenteilchen wird hervorgerufen durch die Verdunstung und durch die Eisbildung, da ja nur das reine Wasser in die dampfförmige oder feste Phase übergeht und die gelösten Salze infolgedessen den Salzgehalt der obersten Wasserschicht vermehren. In der Nacht, in kühleren Wetterperioden und vor allem im Winterhalbjahr vereinigt sich mit der Wirkung der dann allerdings meist geringeren Verdunstung die Dichtezunahme, welche die Oberflächenteilchen infolge der Abkühlung durch Ausstrahlung erfahren. Die zu überwindenden Widerstände sind nicht so groß, daß etwa eine Ansammlung salzreichen oder kalten Wassers an der Oberfläche erfolgte. Experimente von R. Lütgens in einem 10 l fassenden Gefäße von 315 qcm Oberfläche haben gezeigt, daß der erforderliche Konzentrationsüberschuß an der Oberfläche nur einige Hundertstel Promille zu betragen braucht, um den Konvektionsvorgang einzuleiten[34], und andererseits hat der Autor trotz zahlreicher Beobachtungen nur einmal (bei Temperaturen über 4°) die Oberfläche eines Sees um mehr als 0,17° kühler als die Unterlage gefunden. Meist aber waren die Unterschiede viel kleiner. Da der Konvektionsvorgang sich schneller einzustellen pflegt, wenn die Oberfläche bewegt ist, so werden im Meere, wo Wellen und Strömungen fast stets die Oberfläche in Bewegung halten, noch geringere Differenzen genügen, um die Konvektion zu veranlassen.

Untersuchungen in der Adria ergaben, daß hier selbst in den Sommermonaten die nächtliche Konvektion in den Stunden vor Sonnenaufgang bis fast 10 m Tiefe reicht[35] und ähnliche vielleicht noch größere Werte ergeben die Beobachtungen des Instituts für Meereskunde in der Nordsee[36].

Viel bedeutsamer ist aber die Wirkung der Konvektion infolge der langandauernden herbstlichen und winterlichen Abkühlung. Auf 300 m und vielleicht noch tiefer vermag sie nach den neuen österreichischen Untersuchungen am Ende des Winters in der südlichen Adria hinabzureichen[37]. In den heiteren, regenarmen Subtropen, wo die hohe Verdunstung den Salzgehalt der Oberfläche zu den größten Werten steigert, die wir im offenen Ozean kennen, vermögen die schwer gewordenen Oberflächenteilchen in den Abkühlungsperioden ebenfalls in größere Tiefen zu sinken, unterstützt durch die allgemeine absteigende Bewegung in diesen

Gebieten. Am großartigsten scheint sich aber die Konvektion in einigen Teilen der Ozeane höherer Breiten zu entfalten, wo eine sehr gleichmäßige vertikale Temperatur- und Salzgehaltsverteilung ihre Tiefenwirkung ungemein fördert. Es hat sich besonders F. Nansen der Untersuchung dieser wichtigen Erscheinung gewidmet und in mehreren Arbeiten[58]) darzutun vermocht, daß in gewissen Gebieten des europäischen Nordmeeres und in den zwischen Grönland und Island liegenden Teilen des Nordatlantik die winterliche Konvektion von der Oberfläche bis zu dem mehrere tausend Meter tief liegenden Meeresboden zu reichen vermag. Die winterliche Eisbildung gibt die eigentliche Veranlassung zu diesem fundamentalen Vorgang, dem wir die Entstehung des durch große Gleichförmigkeit ausgezeichneten Bodenwassers der Ozeane verdanken. Denn die durch Verdunstung und Abkühlung ohnehin schon sehr verdichteten Oberflächenteilchen erfahren, wie bereits erwähnt, durch die Eisbildung eine weitere Vermehrung ihrer Dichte, da hierbei fast reines Wasser in fester Form ausgeschieden und somit die Konzentration des Oberflächenwassers erhöht wird.

Dagegen ist die Konvektion überall dort nach unten enger begrenzt, wo eine salzarme Oberschicht auf einer salzreichen Unterlage aufruht. Dies ist z. B. in großartigster Weise im Nordpolbecken der Fall. Die gewaltigen Ströme Asiens und Nordamerikas führen ihm riesige Süßwassermengen zu, und diese lagern sich über das salzreiche Wasser, das in der Tiefe vom Nordatlantik einströmt. Die Konvektion vermag dieses schwere Tiefenwasser nicht in ihr Bereich einzubeziehen und die Abkühlung bleibt dadurch auf die Oberschicht beschränkt, deren Temperatur infolgedessen umso stärker sinkt. Ähnliches gilt für unsere Ostsee, deren oberflächliche Abkühlung im Winter auch aus diesem Grunde größer sein muß als die der Nordsee. Die Eisbildung, die wir als regelmäßige Erscheinung auch aus der nördlichen Ostsee kennen, setzt dann weiterer Abkühlung Schranken, da Eis für die dunkle Wärmestrahlung des Wassers fast undurchlässig ist. In den Äquatorialgebieten der Ozeane verdünnen die hohen Niederschläge der Kalmen die salzreichen Wassermassen, welche die Äquatorialströme aus den verdunstungreichen Subtropen herbeiführen. Infolgedessen vermag sich die zugeführte Sonnenwärme durch Konvektion auch nur dieser salzärmeren Oberflächenschicht mitzuteilen, die mit einer örtlich von 20—150 m wechselnden Mächtigkeit auf den salzreichen, kalten Tiefenschichten ruht und den ostwärts gerichteten äquatorialen Gegenstrom bildet. Es entsteht so in diesen Gebieten zwischen den beiden verschiedenartigen Schichten ein scharfer Sprung, der durch die aufsteigende Bewegung der äquatorialen Tiefenschichten noch verschärft erscheint.

Es wäre verfehlt anzunehmen, daß die Konvektion eine rein vertikale Bewegung sei. Dies wird im Gegenteil meist nur dann der Fall sein, wenn ihr Tiefenbereich gering ist. Wenn sie aber Schichten größerer Mächtigkeit ergreift, so wird häufig das Auf- und Absteigen in schrägen Bahnen erfolgen, wie dies namentlich für die großen Stromwirbel der Subtropen wahrscheinlich ist, wo die durch eine kräftige Verdunstung verstärkte Abwärtsbewegung im großen Ganzen in schräg abwärts gerichteten Kurven erfolgen dürfte.

J. Hann hat zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß ein ähnlicher Vorgang, den er als Advektion bezeichnete, das kalte schwere Winterwasser von den Schelfflächen des Mittelmeeres in die Tiefen führe und so Veranlassung zur Bildung des einförmigen kalten Tiefenwassers gebe[59]). Seither ist wiederholt nachgewiesen worden, daß ein solches Abfließen des kalten Schelfwassers nach den Tiefenbecken tatsächlich existiert, so z. B. in der Adria, im Ägäischen Meer und an den submarinen Bänken westlich von Großbritannien[60]).

Wir gelangen damit in unserer Betrachtung allmählich von den vornehmlich vertikalen Bewegungen zu den mehr horizontalen, die ebenfalls für die Wärmeverteilung im Meere von großer Bedeutung sind. Wie die vertikalen Bewegungen den Wärmeausgleich zwischen oben und unten bewirken, so vermitteln ihn die horizontalen Strömungen zwischen höheren und niederen Breiten. Während die konvektiven Vorgänge so langsam vonstatten gehen, daß sie sich der direkten Wahrnehmung entziehen, besitzen die hauptsächlichsten Strömungen des Weltmeeres eine sehr beträchtliche leicht meßbare Geschwindigkeit, die besonders in den tropischen Ozeanen häufig 0,5 m in der Sekunde überschreitet und in einzelnen Fällen, wie z. B. in der Straße von Florida gelegentlich 2—2,5 m erreicht[62]). Bei so lebhaftem Fließen tritt Wirbelbildung auf, wodurch das Wasser gemischt und Temperatur und Salzgehalt ausgeglichen werden. Sind solche Meeresströmungen scharf nach unten begrenzt, wie dies bei den salzarmen Abflußströmungen des Nordpolbeckens, und der Ostsee oder bei den äquatorialen Gegenströmungen der Fall ist, so muß dieses rasche von Wirbelbildung begleitete Fließen fast immer dazu beitragen, den Temperatursprung an dieser Grenzfläche zu verschärfen. Viele Meeresströmungen scheinen allerdings ganz allmählich unter gesetzmäßiger Änderung ihrer Richtung in das langsamer bewegte Tiefenwasser überzugehen.

Es ist bemerkenswert, daß die Meeresströmungen, die einen gewaltigen Wärmeausgleich bewirken, gerade durch die verschiedenen Erwärmungsgrade des Meerwassers in niederen und hohen Breiten in erster Linie ausgelöst werden. Denn die Gegensätze der Erwärmung rufen beträchtliche Dichteunterschiede hervor und diese streben wieder einem Ausgleich in der Weise zu, daß das warme und daher leichte Wasser oberflächlich gegen die kalten Gebiete abfließt und von dort in der Tiefe kaltes Wasser zurückströmt. So bergen große, örtliche Temperaturdifferenzen im Weltmeer in sich selbst bereits die Quelle der Vernichtung. Allerdings werden diese Ausgleichsströmungen durch den Einfluß der Salzgehaltsverteilung, durch die bewegende Kraft der Luftströmungen und die Einwirkung der Erdrotation in weitgehendem Maße umgestaltet. Aber ihr Hauptziel: ein gewaltiger Wärmeausgleich in nordsüdlicher Richtung wird erreicht; ja durch die notwendig sich ergebene Kombination mit auf- und absteigenden Bewegungen wird zugleich auch ein Wärmeaustausch in der Vertikalen erzielt. Dies möge die folgende knappe Skizze dartun.

Die hocherwärmten tropischen Gewässer werden bei ihrem Streben direkt polwärts abzufließen von den Passaten erfaßt und als Äquatorialströme quer über die Ozeane gegen die Küsten der im Westen vorgelagerten Kontinente getrieben[63]). Sie gelangen hier zum Anstau und weichen, dem Dichtegefälle folgend, gegen höhere Breiten aus, als Golfstrom und Brasilienstrom im Nord- und Südatlantik bekannt. Aber bei dem Anstau wird auch ein Teil des Wassers in die Tiefe gedrückt, und dadurch bilden sich Warmwasseransammlungen in der Westhälfte der subtropischen Ozeane, die teilweise bis 1000 m Tiefe verfolgbar sind. Im Rücken der Äquatorialströme wird umgekehrt durch die Abtrift des warmen Oberflächenwassers an der Küste kaltes Tiefenwasser zum Auftrieb gebracht, und so stehen den Warmwasseranhäufungen im Westen die Kaltwassergebiete der subtropischen Ostküsten der Ozeane gegenüber. Wir entnehmen daraus, daß in den Subtropen quer über die Ozeane gerichtete Stromkreise existieren, in denen sich horizontale und vertikale Bewegungen kombinieren. Sie sind aber nur eine Folgewirkung der Modifikation, den der polwärts gerichtete Abfluß des tropischen Oberflächenwassers durch Wind und Erdrotation erleidet.

Verfolgen wir diese Abflußströmung weiter, die wir an der Westseite der Ozeane bei ihrem Ausweichen in höhere Breiten verlassen haben, so sehen wir sie bald unter dem Einfluß der Erdrotation, die auf der nördlichen Halbkugel alle Bewegungen nach rechts, auf der südlichen nach links ablenkt, in den Ozean hinausschwenken. Im selben Sinne wirken die kräftig wehenden Westwinde der gemäßigten Breiten und so queren diese Strömungen als Westwindtriften abermals den Ozean, wobei aus ihrer äquatorialen Flanke eine in den Rücken der Äquatorialströme strebende Wasserbewegung entquillt, die im Nordatlantik als Kanarienstrom, im Südatlantik als Benguelastrom bezeichnet wird. Dadurch werden horizontale Stromkreise geschlossen, die im Verein mit den im vorigen Absatz erwähnten vertikalen Bewegungen und der allgemeinen absteigenden Tendenz in ihrem Inneren (vgl. oben S. 406) jene riesigen Stromwirbel der Subtropen bilden, die in großartigster Weise die Wassermassen mischen. Die an ihrer Oberfläche unter Einwirkung der Erdrotation wirbeleinwärts gerichtete Wasserbewegung hat im Nordatlantik die Veranlassung zur Ansammlung großer Sargassomengen gegeben, weshalb man dieses salzreiche Gebiet als Sargassosee bezeichnet.

Die übrigen Wassermassen der Westwindtriften, die nicht direkt in die subtropischen Stromwirbel zurückkehren, bilden in den gemäßigten Breiten der Südhemisphäre, wo keine Festlandsmassen den Weg sperren, einen einheitlichen, die Erde umkreisenden Stromkreis. Auf der Nordhemisphäre werden sie aber an den Kontinentalküsten gestaut, so daß in den gemäßigten Breiten der Nordhalbkugel ein Warmwasserstau auf der Ostseite der Ozeane erfolgt, während die Westküsten kalte Wässer umrahmen. So drängen sich nicht nur an die britisch-norwegischen Küsten die Warmwassermassen des Atlantischen Stromes, sondern Abzweigungen von ihm durchspülen die Nordsee und dringen unter der salzarmen Decke des baltischen Stromes in die Ostsee ein. Umgekehrt strömen die leichten kalten Polarwasser, von der Erdrotation nach rechts abgelenkt, an den Ostseiten der Festländer in die gemäßigten Breiten vor, wie dies der Labrador-, der Ostgrönland- und der Ostspitzbergenstrom im Nordatlantik zeigen.

Aber die tropischen Wassermassen werden auf ihrem weiten Wege durch Wärmeabgabe kälter und schwerer, und auch die vermehrten Niederschläge der gemäßigten Breiten vermögen diesen Prozeß nicht aufzuhalten, zumal ihnen die fortgesetzte Verdunstung nicht unerheblich entgegenwirkt. So tritt ein allmähliches Absinken der salzreichen tropischen Wassermassen ein. Weiterhin tauchen sie unter die salzarmen Abflußwässer der regenreichen Landgebiete (Baltischen Strom, Norwegischen Küstenstrom) und des Nordpolbeckens unter, und werden dadurch vor weiterer Abkühlung fast gänzlich geschützt. Damit fügt sich abermals eine vertikale Komponente in die horizontalen Bewegungen ein, und in besonders begünstigten Gebieten vermag sie, wie wir bereits gesehen haben, in eine bis zum Boden des Meeres reichende, vornehmlich vertikale Konvektion überzugehen und Bodenwasser zu bilden. Diese kalten und auch salzärmer gewordenen Wassermassen schieben sich in langsamer Bewegung in den Tiefen des Weltmeeres wieder äquatorwärts vor, um dort in aufsteigender Bewegung von neuem in den Kreislauf einbezogen zu werden.

Nur schematisch und in einigen Hauptzügen konnte hier der großartige Wärmetransport aufgezeigt werden, der sich im Weltmeer ununterbrochen vollzieht und einen Ausgleich der Wärme zwischen den heißen Regionen niederer Breiten und den kalten Gebieten hoher Breiten, zwischen der warmen Oberfläche und kalten Tiefe der Tropen und zwischen der kalten Oberschicht und der warmen Unterschicht der Polargebiete stetig bewirkt.

Unsere Zusammenfassung zeigt, daß eine Fülle von Faktoren am Werke ist, um dem Meere seine ihm eigene, gleichmäßige Temperaturverteilung zu sichern. Reflexion und Verdunstung mindern die zugeführte Wärmemenge, und die große Wärmekapazität des Wassers läßt selbst bei starker Zufuhr die Temperatur nur langsam ansteigen. Das Eindringen der Sonnenstrahlung führt einen Teil der Wärmemenge unmittelbar tieferen Schichten zu und die starke Absorption der dunklen Wärmestrahlen hindert die rasche Wiederabgabe der gewonnenen Wärme. Endlich sind Wellenbewegung, Konvektion, Strömungen, Eisbildung und Eisschmelze am Werke, um die dennoch entstandenen Unterschiede auszugleichen.

c) Die Wärmeschwankungen.

Wir verstehen nun, daß im Weltmeer im Gegensatz zum festen Lande alle zeitlichen und örtlichen Unterschiede der Temperatur relativ klein sind. So beträgt die tiefste ozeanische Temperatur, die jemals beobachtet wurde, nur — 3,5°; andererseits wurden selbst im wärmsten Meer, im Persischen Golf, noch nicht mehr als 35,6° gemessen. Die außerordentlich gleichförmige Temperierung weiter ozeanischer Flächen ersieht man daraus, daß mehr als die Hälfte der Ozeane auf über 20° erwärmt ist.

Noch geringer wie die örtlichen Unterschiede ist das Ausmaß der zeitlichen Schwankung. Auf 75% der Meeresoberfläche beträgt der Unterschied zwischen dem wärmsten und kältesten Monat noch nicht 5° und nur in besonderen Fällen, besonders in Nebenmeeren, steigen diese Beträge auf über 15°. Am größten sind die Unterschiede in den Küstengebieten der Nordhemisphäre, wo im Winter eisige Kontinentalwinde die Meeresoberfläche abkühlen und kaltes Tiefenwasser zum Auftrieb bringen, während im Sommer südliche Seewinde warmes Wasser herbeiführen. So erreicht die Jahresschwankung an der Nordostküste der Vereinigten Staaten und an der Westküste des Japanischen Meeres mit mehr als 27,8° ihren extremsten Wert[33].

In der deutschen Bucht der Nordsee[44], wo die Sommertemperaturen 17°—18° betragen, und die Wassertemperatur im Winter auf 2—4° herabsinkt, erreicht die Jahresschwankung demgemäß 13—16°, gegen den sommerkühlen (ca. 12°), winterwarmen (ca. 6°) Nordwesten sinkt sie aber auf 5—7° herab. Ähnliche Werte wie für die deutsche Bucht gelten auch für den größten Teil der Ostsee. Allerdings steigt hier die Sommertemperatur auch im offenen Wasser gelegentlich auf mehr als 20° an und im Winter sinkt die Wassertemperatur selbst im Süden öfters auf 1,5°, im Norden, wo sich regelmäßig eine Eisdecke bildet, bis unter den Gefrierpunkt herab.

Unmittelbar an den Küsten werden natürlich noch extremere Werte erreicht. Da aber gerade diese für die Balneologie von besonderem Interesse sind, so wurde in den Tabellen 12 und 13 der jährliche Temperaturgang an den deutschen Meeresküsten zusammengestellt[45]. Auch diese Zahlen zeigen, daß die Gegensätze in der Ostsee größer wie in der Nordsee sind. Besonders die Wintertemperaturen sind viel

Tabelle 12. Jahresgang der Wassertemperatur an der deutschen Nordseeküste.

Ort	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.	Jahr
Sylt	1,52	1,28*	2,32	6,28	11,04	15,43	17,46	17,38	14,97	10,84	5,87	3,11	8,97
Helgoland	3,73	2,71*	3,10	5,25	8,86	12,54	15,66	16,85	16,07	13,16	9,36	6,22	9,43
Borkum	3,67	3,44*	3,71	6,11	9,44	13,87	16,51	18,60	16,37	12,61	8,48	5,56	9,87
Weser-Außen-leuchtsch.	3,44	2,68*	3,32	5,14	8,81	13,02	16,10	17,27	16,46	13,12	9,07	5,08	9,49

tiefer. In der Nordsee zeigen nur die von den kalten Ostwinden unmittelbar getroffenen nordfriesischen Inseln (Sylt) ähnlich tiefe Werte.

Dem Verhalten der Durchschnittswerte entsprechen auch die beobachteten äußersten Extreme. Als Maxima der Wassertemperatur werden für die Nordsee 24,1° (Fahrtrapptiefe im Juni 1878), für die Ostsee 27,8° (Neufahrwasser im August 1871), als Minima für die Nordsee — 3,3 (Sylt im Januar 1878) und für die Ostsee sogar — 4,0° (Friedrichsort im Januar 1875) angegeben, doch erweckt besonders der letzte Wert beträchtliches Mißtrauen.

Selbst in den finnischen Schären, in fast 60° Nord, wurde noch eine sommerliche Oberflächentemperatur von 24,9°, allerdings im heißen Sommer 1911, gemessen.

Tabelle 13. Jahresgang der Wassertemperatur an der deutschen Ostseeküste.

Ort	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.	Jahr
Sonderburg	1,63	1,17*	1,75	4,97	9,65	14,29	16,47	**16,70**	15,11	11,29	7,04	3,68	8,68
Kappeln . .	0,98*	1,14	2,87	7,53	12,96	17,68	**19,29**	18,55	15,54	10,49	5,27	1,99	9,56
Schleswig	0,81*	1,17	2,79	7,26	12,29	17,13	**18,77**	18,24	15,15	9,52	3,89	1,50	9,05
Friedrichsort	1,79	1,56*	2,90	6,11	10,75	15,79	**18,05**	17,96	15,51	11,89	7,36	3,73	9,43
Fehmarnsund	1,53	1,16*	2,28	5,23	9,79	14,36	**16,56**	16,28	14,09	9,90	5,44	2,60	8,28
Travemünde	1,64	1,18*	1,91	5,12	10,00	15,09	**17,24**	17,00	15,15	11,38	7,37	3,91	8,92
Warnemünde	1,53	1,12*	1,99	4,64	9,01	14,12	16,75	**16,93**	14,94	11,07	6,73	3,57	8,56
Darsser Ort	1,81	1,22*	2,31	5,13	9,61	14,25	**16,76**	16,27	14,05	9,97	5,81	2,75	8,23
Lohme .	1,60*	1,66	2,40	5,31	9,23	14,03	**16,17**	16,15	14,26	10,09	5,98	2,91	8,34
Hela . .	0,96	0,65*	1,77	5,22	9,59	14,48	**17,85**	17,76	15,47	10,49	5,73	2,46	8,54

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Örtlichkeiten der beiden Tabellen lassen sich vielfach aus der Lage erklären: die Jahresschwankung ist in der Regel größer im Inneren geschützter Buchten als an der offenen See[66].

An den nördlichen Gestaden des Mittelmeers sinkt die Wintertemperatur kaum unter 12° herab und im Sommer werden 23—24° gemessen[67]. Selbst im seichten, scharf geschichteten Golf von Triest betragen die Wintertemperaturen noch 5—7° und im Sommer mißt das Wasser selten mehr als 25°. In den Lagunen kann allerdings das Wasser trotz eines Salzgehaltes von 30 — 35‰ im Winter gefrieren und im Sommer auf 30° sich erwärmen. Viel gleichmäßiger sind aber die Temperaturen in der übrigen Adria, wie Tabelle 14 zeigt[68]. Besonders begünstigt durch seine hohen Wintertemperaturen erscheint das weit in das Meer vorgeschobene Lesina.

Tabelle 14. Jahresgang der Wassertemperatur an der Ostküste der Adria.

Ort	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.	Jahr
Pola . . .	8,5	7,9*	8,6	11,0	15,2	19,5	22,4	**22,5**	20,8	17,5	14,3	11,1	14,9
Fiume . .	10,3	10,0*	10,6	12,6	16,2	19,6	**22,5**	22,1	19,8	16,2	13,0	11,8	15,4
Lesina .	13,5	12,6*	13,1	14,6	17,5	20,7	**22,9**	22,7	21,4	19,6	17,5	15,2	17,6
Castelnuovo	12,2	12,1*	12,3	14,1	17,9	21,0	**22,7**	22,1	21,3	18,9	16,8	13,5	17,1
Corfu . . .	13,6	12,9*	14,1	15,7	19,4	21,8	**24,5**	24,4	22,2	21,4	18,1	15,7	18,8

Noch viel kleiner ist die für die Balneologie wichtige Tagesschwankung der Temperatur. Nur um einen halben Grad wärmt sich durchschnittlich die Wasseroberfläche der Ozeane bis zu den wärmsten Nachmittagsstunden an, ja in den stürmischen höheren Südbreiten kann von einem Tagesgang der Temperatur kaum gesprochen werden. Leider besitzen wir nun wenige diesbezügliche Beobachtungen aus den Neben-

messen. In der deutschen Bucht der Nordsee haben die Untersuchungen des Instituts für Meereskunde im Sommer eine mittlere tägliche Oberflächenschwankung von bloß 0,35° ergeben. Im Golfe von Triest wurden begreiflicherweise höhere Werte erhalten, aber auch hier betrug die Amplitude nur einmal ausnahmsweise mehr als 2°[58].

Das Verhalten des Wassers bei der Erwärmung und Abkühlung hat nicht nur eine Verringerung der Temperaturamplituden gegenüber dem festen Lande, sondern auch eine Verschiebung der Phasen zur Folge. So ist auf dem offenen Ozean nicht wie am Lande der Juli, sondern der August, oft auch noch der September, gelegentlich sogar der Oktober der wärmste Monat, und die niedrigsten Temperaturen werden nicht im Januar, sondern im Februar oder März gemessen. Das Frühjahr ist allenthalben viel kühler als der Herbst. Selbst unmittelbar an der Küste sind diese Erscheinungen, wie die Tabellen 12—14 zeigen, noch nicht ganz unterdrückt.

Neben dem jährlichen und täglichen Sonnengange haben noch zwei andere Faktoren einen balneologisch bedeutsamen Einfluß auf die Wassertemperatur, das sind die Gezeiten und die Winde.

Die Gezeiten vermögen kurzperiodische Schwankungen von Temperatur und Salzgehalt hervorzubringen. Im Sommer bringt der Flutstrom kühles, salzreiches Wasser an die Küste heran, im Winter macht er sich als warmer, salzreicher Strom bemerkbar. Das Maß der Einwirkung hängt natürlich von der Stärke der Gezeiten, von den örtlichen Unterschieden der Temperatur und des Salzgehaltes und davon ab, ob der Flutstrom mehr oder weniger aus der Richtung der größten Temperatur- und Salzgehaltsunterschiede kommt. Infolgedessen schwanken die von den Gezeiten bedingten Amplituden nicht nur mit der Zeit, sondern auch an nahbenachbarten Orten in beträchtlichem Ausmaße.

In eingehender Weise hat dies für die Deutsche Bucht der Nordsee F. Wendicke (vgl. Anm. 56) dargelegt. Am größten sind die Schwankungen im Mündungsgebiet der Elbe, wo bei Feuerschiff Elbe I die Salzgehaltsschwankung mit den Gezeiten im Mai 2,40‰, die Temperaturschwankung 2,27° betrug. Weiter im Innern des Mündungstrichters, bei F. S. Elbe III erreichten im November die Salzgehaltsschwankungen an der Oberfläche sogar einen Wert von 7,15‰. Aber auch bei Amrum Bank sind die Unterschiede meist recht beträchtlich und selbst bei Borkum Riff beträgt an der Oberfläche die Temperaturamplitude der Gezeiten im Mai über 0,5°, die Salzgehaltsamplitude über 0,40‰. Am kleinsten war der Gezeiteneinfluß stets bei Norderney. Jedenfalls zeigen diese Zahlen, daß die Wirkung der Gezeiten auf Temperatur und Salzgehalt nicht übersehen werden darf: ist doch die Gezeitenamplitude der Temperatur größer als die Tagesschwankung und die Gezeitenamplitude des Salzgehalts an einigen Punkten sogar von derselben Größenordnung wie die Jahresschwankung.

Selbstverständlich spielt dieser Faktor keine Rolle in der Ostsee und in den meisten Gebieten des Mittelmeeres, da beide nur sehr schwache Gezeiten besitzen. Dagegen konnte eine interessante Einwirkung der Gezeiten in den adriatischen Lagunen nachgewiesen werden, die ja, wie überhaupt die nördliche Adria ziemlich erhebliche Gezeiten besitzen. Hier wirken die bei Flut überschwemmten Lagunenflächen wie natürliche Salinen und infolgedessen zeigt der abfließende Ebbestrom einen um 0,50—0,60‰ höheren Salzgehalt als der Flutstrom. Sehr beträchtlich ist die Temperaturwirkung, die in den verschiedenen Jahreszeiten den gleichen Sinn wie in der Nordsee hat und bis zu 4,0° erreichen kann[59].

Schließlich müssen wir noch der Einwirkung der Winde auf Temperatur und Salzgehalt gedenken. Besonders ablandige Winde, die das Oberflächen-

wasser von der Küste abtreiben und das Tiefenwasser zum Auftrieb bringen, vermögen oft plötzliche Änderungen von Temperatur und Salzgehalt hervorzubringen. Das Ausmaß der Änderung hängt von der vertikalen Schichtung der Wassermassen ab. In der südlichen Nordsee, die bis zum Meeresboden nahezu homothermes und homohalines Wasser hat, können daher ab- oder auflandige Winde nur geringe Änderungen von Temperatur und Salzgehalt hervorbringen. Nur sehr selten erreichen hier plötzliche Temperaturänderungen den Betrag von 2,0° und nur einmal in 6 Jahren wurde ein Betrag von 2,4° notiert. Ganz anders liegen die Verhältnisse in der Ostsee, wo infolge der Salzgehaltszunahme mit der Tiefe eine scharfe Temperaturschichtung existiert. Infolgedessen fällt hier beim Eintritt ablandiger Winde die Temperatur des Küstenwassers oft in einer für das Badeleben sehr empfindlichen Weise. Temperaturabfälle von zwei bis drei Graden werden dann recht häufig, solche von 6—10° aber nur mehr sehr selten beobachtet. Erst beim Nachlassen der Winde kehren die normalen Temperaturen allmählich zurück. An der Adria rufen die in heiteren Witterungsperioden regelmäßig im Tageslauf sich ablösenden Land- und Seewinde sogar periodische Temperatur- und Salzgehaltsschwankungen hervor, die unter besonders günstigen Umständen, wie z. B. im Golf von Monfalcone Temperaturschwankungen von 4—5° und Salzgehaltsamplituden von 10‰ und noch höherem Betrage hervorrufen können (Anm. 51).

Die Messung von Oberflächentemperaturen geschieht am besten durch Eintauchen des Thermometers in die Wasseroberfläche und Ablesen im Wasser, wenn sich der Stand nicht mehr ändert. Ist dies nicht tunlich, so schöpft man mehrere Liter Wasser in einem Holzeimer, führt sofort das Thermometer ein und liest es, sobald es seinen Stand nicht mehr ändert, ab. Für ungeübte Beobachter empfehlen sich, auch für geringe Tiefen, träge Hartgummithermometer, die eine Stunde im Wasser zu belassen sind und dann bequem abgelesen werden können, ohne daß eine Änderung des Standes befürchtet werden muß. Nicht zu empfehlen sind Thermometer mit aufmontierten kleinen Schöpfgefäßen. Für größere Tiefen ist das Tiefsee-Kippthermometer von C. Richter, Berlin, das vorzüglichste Instrument. Es ist gegen Wasserdruck vollständig geschützt und wird an einem Kipprahmen oder an einem Wasserschöpfer aufmontiert. In der gewünschten Tiefe können diese samt dem Thermometer durch ein nachgesandtes Fallgewicht zum Kippen gebracht werden, wobei der Wasserschöpfer sich schließt und der Quecksilberfaden des Thermometers abreißt. An dem abgerissenen Faden kann die ungeänderte Temperatur unmittelbar abgelesen werden. Mit Hilfe eines zweiten am Kippthermometer angebrachten Thermometers wird die Temperatur auf 0,02° genau bestimmt. Die Art dieser Korrektur ist aus dem von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt mitgelieferten Prüfungsschein zu entnehmen.

4. Der Gasgehalt des Meerwassers.

Alle Flüssigkeiten absorbieren Gase, mit denen sie in Berührung kommen in einem bestimmten Grade, der abhängig ist von der Natur und Temperatur der Flüssigkeit und von der Natur und dem Partialdruck der betreffenden Gase. Unter dem Absorptionskoeffizienten eines gegebenen Gases für eine Flüssigkeit versteht man dementsprechend das Gasvolum (in Kubikzentimeter reduziert auf 0° und 760 mm Druck), das von einem Kubikzentimeter dieser Flüssigkeit bei 760 mm Druck und der Temperatur t absorbiert wird. Doch gibt man für praktische Zwecke, um größere Zahlen zu erhalten, die Absorptionsmenge für 1000 ccm der Flüssigkeit an. Dies ist auch in den beiden folgenden Tabellen eingehalten, die auf Grund der Untersuchungen von J. J. Fox[1] die Absorptionsmengen von Sauerstoff und Stickstoff in Meerwasser angeben.

Tabelle 15. Absorption von Sauerstoff (in Kubikzentimeter) durch 1000 ccm Meerwasser aus einer trockenen Atmosphäre von 760 mm Druck.

Chlorgehalt °/₀₀	0	5	10	15	20
Temperatur 0°	10,29	9,71	9,13	8,55	7,97
10°	8,02	7,60	7,19	6,77	6,35
20°	6,57	6,26	5,96	5,63	5,31
30°	5,57	5,30	5,01	4,74	4,46

Tabelle 16. Absorption von Stickstoff (einschließlich Argon, in Kubikzentimeter) durch 1000 ccm Meerwasser aus einer trockenen Atmosphäre von 760 mm Druck.

Chlorgehalt °/₀₀	0	5	10	15	20
Temperatur 0°	18,64	17,55	16,47	15,39	14,31
10°	15,02	14,25	13,47	12,71	11,94
20°	12,59	12,03	11,47	10,92	10,36
30°	10,98	10,54	10,10	9,67	9,23

Die beiden Tabellen zeigen vor allem, daß im Meerwasser Sauerstoff und Stickstoff in einem ganz anderen Mengenverhältnis als in der Atmosphäre vorkommen. Während der Sauerstoff in der Luft nicht viel mehr als den vierten Teil des Stickstoffes ausmacht, erreicht er im Meere ungefähr den halben Betrag. Ferner ergibt sich aus den Tabellen, daß Sauerstoff- und Stickstoffgehalt mit zunehmender Temperatur sehr rasch, mit steigendem Salzgehalt etwas langsamer abnehmen. Die warmen, salzreichen Meere besitzen daher von dem für das tierische Leben so wichtigen Sauerstoff nur ungefähr die Hälfte der kalten, salzärmeren Meere, und im Sommer ist der Gasgehalt unserer Meere wesentlich kleiner wie im Winter. Allerdings gelten diese Werte nur für die Meeresoberfläche und auch für diese nur in Annäherung. Denn nur die Oberfläche steht in ständigem Kontakt mit der die Gase liefernden Atmosphäre und vermag daher ein durch Lebensprozesse verursachtes Defizit oder einen Überschuß auszugleichen. Ein Sauerstoffdefizit kann durch den Atmungsprozeß der Tiere, in der Tiefe auch durch das Verwesen organischer Substanzen, ein Sauerstoffüberschuß durch die assimilierende Tätigkeit der Meerespflanzen, vor allem der Planktonalgen hervorgerufen werden. Ein Mangel oder eine Übersättigung an Stickstoff kann durch die Tätigkeit von Bakterien verursacht werden, die Stickstoff teils zu binden, teils zu entbinden vermögen. Überschuß und Defizit halten sich aber an der Meeresoberfläche, besonders im offenen Ozean, in bescheidenen Grenzen; immerhin ist in der Ostsee schon ein Defizit von 17% und ein Überschuß von 6% über normale Sauerstoffsättigung festgestellt worden[72]. Denn der Diffusionsvorgang ist ein so langsamer, daß selbst die Wasseroberfläche einige Tage braucht, um ein gestörtes Gleichgewicht wieder herzustellen, und daß schon für Tiefen von wenigen Metern nur mehr die Übertragung der Gase durch Wassermischung und absinkende Substanzen von Bedeutung ist. Raschen Änderungen des Luftdruckes und der Wassertemperatur vermag sich der Gasgehalt der Oberfläche infolgedessen auch nicht sofort anzupassen, und es kann daher auch aus diesen Gründen ein Überschuß oder Defizit auftreten. Ebenso treten bei Mischungen verschiedener Wassermassen Abweichungen vom Sättigungswert auf[73]. Man darf jedoch fast in allen Fällen erwarten, daß man auf Grund der Tabellen 15 und 16 den Gasgehalt der Oberfläche, wenn Temperatur und

Salzgehalt bekannt sind, mit einer Genauigkeit von ± 10 % erhält. Dagegen kann in schlecht ventilierten Tiefen, wie z. B. in der Tiefe des Schwarzen Meeres, der Sauerstoff völlig fehlen, ja Schwefelwasserstoff auftreten. Doch liegt die Betrachtung dieser Tatsachen außerhalb des Rahmens unseres Themas.

Stickstoff kommt im Meere nicht nur im freien Zustande, sondern auch in anorganischen und organischen Verbindungen vor. Die anorganischen Stickstoffverbindungen: Ammoniak, Nitrite und Nitrate sind als Pflanzennährstoffe von großer Bedeutung, da die Pflanzen den freien Stickstoff nicht zu assimilieren vermögen. Sie waren deshalb in letzter Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen. Den folgenden Zusammenstellungen liegen Untersuchungen von E. Raben, Gräf und J. Gebbing[77]) zugrunde, die durch K. Brandt angeregt wurden, der die allerdings vielfach bekämpfte Hypothese aussprach, daß die Produktion des Meeres in erster Linie durch seinen Gehalt an anorganischen Stickstoffverbindungen bedingt sei.

Tabelle 17. Ammoniak- und Nitrat- + Nitritstickstoff im Oberflächenwasser. (Milligramm im Liter).

	Tropische Ozeane		Gemäßigte Breiten (31°—49½°)		Hohe Südbreiten (64°—66° S)		Nord- und Ostsee	
N als NH_3	0,045	(52)	0,055	(15)	—		0,062	(431)
N als $N_2O_5 + N_2O_3$	0,089	(52)	0,151	(15)	0,455	(7)	0,122	(431)

Die eingeklammerten Werte geben die Zahl der Beobachtungen an.

Man ersieht aus der Tabelle, daß das Ammoniak ziemlich gleichmäßig im Weltmeer verteilt ist, während die Nitrite und Nitrate eine beträchtliche Zunahme von den warmen Gebieten gegen die kühlen antarktischen Meere zeigen. Leider liegen entsprechende Beobachtungen aus hohen Nordbreiten nicht vor. Diese Beziehung zur Temperatur ergibt sich auch aus den Untersuchungen von E. Raben über den jährlichen Gang des Stickstoffgehaltes in den deutschen Meeren (Tab. 18), die dartun, daß der Gehalt am größten im Winter und am kleinsten im Sommer ist.

Tabelle 18. Ammoniak- und Nitrat- + Nitritstickstoff im Oberflächenwasser der deutschen Meere (Milligramm im Liter).

	Stickstoff als Ammoniak				Stickstoff als Nitrit u. Nitrat			
	Febr.	Mai	Aug.	Nov.	Febr.	Mai	Aug.	Nov.
Nordsee . . .	0,062	0,071	0,060	0,055	0,168	0,143	0,087	0,099
Ostsee . . .	0,053	0,039	0,076	0,060	0,137	0,134	0,098	0,109

Mit diesen Tatsachen stimmen die Beobachtungen aus den kühlen Meerestiefen überein, die ebenfalls einen beträchtlichen Gehalt an Nitrat + Nitritstickstoff ergeben. Wie aber diese Beziehungen zu erklären sind, ob sie, wie Brandt[78]) wahrscheinlich gemacht hat, durch die von der Temperatur abhängige Mitwirkung von Bakterien, ob sie durch rein chemische oder ob sie noch durch andere Prozesse ausschlaggebend beeinflußt werden, darüber kann heute ein endgültiges Urteil noch nicht abgegeben werden. Da dem Meere neben Gewitterregen und submarinen Vulkanausbrüchen in erster Linie die Flüsse Stickstoffverbindungen zuführen, so kann es nicht Wunder nehmen, daß nahe von Flußmündungen ein besonders hoher Stickstoffgehalt zur Beobachtung gelangt. So ergeben 16 Beobachtungen E. Rabens aus der Elbemündung im Mittel 0,125 mg NH_3- und 0,34 $N_2O_5 + N_2O_3$-Stickstoff; dabei sind hier wie fast allenthalben die Nitrite nur in verschwindenden Mengen gegenüber den Nitraten vorhanden (4. Mitt.). Im warmen, an Zuflüssen armen mittelländischen Meere fand dagegen K. Natterer[79]) neben Spuren von Nitriten (0,008—0,011 mg im Liter) überhaupt keine Nitrate, während Ammoniakstickstoff im Oberflächenwasser (0—0,012), wenigstens des Jonischen Meeres, mit ziemlich normalen Werten nachgewiesen wurde. Seine Beobachtungen für dieses Gebiet

ergeben 0,05 mg im Liter; im Levantinischen Becken aber hat er bloß 0,03 mg, im Ägäischen Meere gar nur 0,02 mg gefunden.

Die Menge des Stickstoffes, der in gelösten organischen Verbindungen enthalten ist, wurde bisher keiner exakten Untersuchung unterzogen. E. Raben hat neuerdings die Menge des Albuminoid-Ammoniak bestimmt (4. Mitt.), worunter man den Stickstoff versteht, der sich mit einer stark alkalischen Permanganatlösung aus den organischen Stickstoffverbindungen abspalten läßt. Da aber diese Abspaltung je nach der Art der Verbindungen eine mehr oder minder vollkommene ist, so bleiben die gewonnenen Werte hinter dem tatsächlich vorhandenen Betrag zurück. Aus den 67 Beobachtungen Rabens erhält man für das Oberflächenwasser der deutschen Meere einen Mittelwert von 0,120 mg im Liter, also ungefähr denselben Wert wie für die Nitrite und Nitrate. K. Natterer (vgl. Anm. 76) hat für das Oberflächenwasser des Mittelmeers ähnliche Werte gefunden. Für das Jonische Meer erhält man aus seinen Beobachtungen 0,13 mg, für das Levantebecken 0,10 mg, für das Aegäische Meer 0,14 mg.

Im Anschluß hieran seien Kiesel- und Phosphorsäure erwähnt, die ebenfalls als Pflanzennährstoffe wichtig sind. Eine größere Anzahl zuverlässiger Bestimmungen der im Meerwasser gelösten Kieselsäure verdanken wir ebenfalls E. Raben (vgl. Anm. 74). Nach seinen Untersuchungen dürften im Durchschnitt etwa 0,75—0,85 mg im Liter Oberflächenwasser gelöst sein. Nur in polaren Gebieten scheinen die Werte, vielleicht infolge starken Verbrauchs durch Kieselalgen, viel niedriger zu sein. So ergaben mehrere Beobachtungen zwischen 74—80° N. B. im Europäischen Nordmeer nur 0,38 mg im Liter. Auch der Gehalt an Kieselsäure hat einen jährlichen Gang, wie die in Tabelle 19 für die deutschen Meere ermittelten Werte ergeben.

Tabelle 19. Kieselsäure im Oberflächenwasser der deutschen Meere (Milligramm im Liter).

	Februar	Mai	August	November	Jahr
Nordsee	0,741 (8)	0,668 (16)	0,810 (15)	0,892 (16)	0,778
Ostsee	0,848 (14)	0,679 (15)	0,741 (10)	1,020 (14)	0,822

K. Brandt führt ihn auf die Periodizität der Diatomeen zurück, die im Frühjahr die größte Entwicklung haben und infolge ihres starken Verbrauchs von Kieselsäure das Minimum in dieser Jahreszeit verursachen[77]. Die Tatsache, daß diese Kieselalgen ihre geringste Entwicklung im Winter haben, während der Kieselsäuregehalt schon im November seinen höchsten Wert erreicht, deutet aber darauf hin, daß die jahreszeitliche Verteilung noch durch andere Faktoren beeinflußt wird.

Noch weniger wissen wir über die Phosphorsäure, die nach E. Raben (vgl. Anm. 74) im Nord- und Ostseewasser meist mit einem geringeren Betrag als 1 mg im Liter enthalten ist. Auch sie scheint eine ähnliche jährliche Periode wie die Kieselsäure zu besitzen.

Nach denselben Gesetzen wie Sauerstoff und Stickstoff wird auch die Kohlensäure vom Wasser absorbiert. Trotz der hohen Absorptionskoeffizienten sind die von einer neutralen Salzlösung absorbierten Mengen sehr gering, da der Partialdruck der Kohlensäure in der Atmosphäre nur $^{3}/_{100}$ beträgt. Wir könnten danach erwarten,

Tabelle 20. Absorption von Kohlensäure (in Kubikzentimeter) in einer neutralen Salzlösung aus einer trockenen Atmosphäre von 760 mm Druck.

Chlorgehalt ‰	0	10	20
Temperatur 0°	0,54	0,48	0,44
10°	0,37	0,33	0,31
20°	0,26	0,25	0,23
30°	0,20	0,19	0,17

daß im Meerwasser höchstens 0,5 ccm Kohlensäure gelöst wären. Dies trifft aber nicht zu, vielmehr ist häufig die hundertfache Menge und noch mehr im Seewasser enthalten. Allerdings erhält man beim Auskochen im Vakuum nur eine sehr geringe Menge Kohlensäure und erst, wenn man die Probe mit einer starken Säure versetzt, wird eine große Menge frei. Tornoe nahm deshalb an, daß die Kohlensäure in gebundenem Zustande im Seewasser vorhanden sei. Und dies gilt in der Tat sowohl für die aus der Luft absorbierte, als auch für die in den gelösten Salzen vorhandene Kohlensäure. Dies wird verständlich, wenn man sich erinnert, daß die Kohlensäure eine schwache, d. h. wenig dissoziationsfähige Säure ist und daß schwache Säuren und deren Salze in wässeriger Lösung der hydrolytischen Dissoziation unterworfen sind. Diese hydrolytische Dissoziation besteht darin, daß eine Reaktion mit den Ionen des Wassers eintritt, die von folgender Form ist:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3;\ CaCO_3 + H_2O = Ca^{\cdot\cdot} + HCO'_3 + OH'$$

Die aus der Luft absorbierte geringe Kohlensäuremenge geht demnach im Wasser in die Form H_2CO_3 über und wird nun weiter dissoziiert in $H^{\cdot}$ und HCO'_3; diese Dissoziation ist von derselben geringen Größenordnung wie die des Wassers. Ganz minimal ist der weitere Zerfall von HCO'_3 in $H^{\cdot}$ und CO''_3. Aus dem kohlensauren Kalk bildet sich, soweit er hydrolytisch dissoziiert wird, nach obiger Gleichung ebenfalls das Ion HCO'_3, das, wie soeben ausgeführt, nur in sehr geringem Maße weiter zerfällt. Mithin ist nur ein minimaler Teil der Kohlensäure völlig dissoziiert, der größte Teil ist entweder in der Form HCO'_3 im Dissoziationsgleichgewicht mit Kalziumionen oder er ist als nicht dissoziierte Kohlensäure, als Karbonat oder Bikarbonat vorhanden. Da für jedes aus $CaCO_3$ gebildete Ion HCO'_3 ein Wasserstoffion $H^{\cdot}$ verbraucht wird, so wird dafür je ein OH' Ion frei. Ein Teil dieser OH'-Ionen verbindet sich mit den $H^{\cdot}$-Ionen, die bei der Spaltung von H_2CO_3 entstehen zu Wasser; aber sowohl Rechnung wie Beobachtung lehren, daß ein Überschuß von OH'-Ionen verbleibt. Während in reinem Wasser die Konzentration der sauren $H^{\cdot}$- und der basischen OH'- Ionen gleich groß und reines Wasser dem gemäß neutral ist, ist in dem mit Kalziumkarbonat gesättigten Seewasser die Konzentration der OH'-Ionen größer als die der $H^{\cdot}$-Ionen, und infolgedessen reagiert Seewasser alkalisch. Natürlich verlaufen in dem kompliziert zusammengesetzten Meerwasser die Vorgänge nicht so einfach, wie hier dargelegt. Jedenfalls ersehen wir aber, daß die **Alkalinität** proportional der Hydroxylionenkonzentration ist[78]). Da die chemischen Vorgänge proportional der Konzentration aller an den Vorgängen beteiligten Stoffe verlaufen, da ferner im Gleichgewichtszustand die gegenseitigen Mengenverhältnisse dieser Stoffe unveränderlich sind, so kann man die Alkalinität auch durch die Konzentration der HCO'_3-Ionen oder auch durch die Menge des $CaCO_3$ ausdrücken. Da die Alkalinität, wie eben gezeigt, in einem Überschuß der Basen über die Säuren besteht, so kann man sie auch durch die Kohlensäuremenge (in Milligramm oder Kubikzentimeter per Liter) ausdrücken, die erforderlich ist, um diese überschießenden Basen in normales Karbonat zu verwandeln; oder man bezeichnet sie endlich durch die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Säure, die beim Kochen einen Liter Seewasser neutralisieren. Alle diese Formen sind in die Literatur eingeführt worden[79]).

Betrachtet man die Verteilung von Alkalinität und Kohlensäure im Weltmeer, so erkennt man, daß beide mit dem Salzgehalt zunehmen. Doch ist anscheinend keine einfache Proportionalität vorhanden, und es lassen sich zahlreiche Ausnahmen aufweisen. Auch werden Alkalinität und Kohlensäuregehalt noch durch andere Faktoren nicht unerheblich beeinflußt[80]). So wirkt die Beimischung von Flußwasser, indem es den Salzgehalt vermindert, auch abschwächend auf die Alkalinität. Da aber ander-

seits die meisten Flußwässer selbst sehr stark alkalisch sind, so kann dadurch ihre Wirkung in das Gegenteil verkehrt werden. Man kann diese Wirkung kontrollieren, indem man auf Grund einer Untersuchung von A. Hamberg die einem bestimmten Salzgehalt zukommende Alkalinität nach der Formel $A = 0{,}7675\ S$ angenähert berechnet. Die Abweichung der beobachteten von den berechneten Werten läßt die Einwirkung des Flußwassers beurteilen. Auch die Organismenwelt ist nicht ohne Bedeutung. Durch den Verbrauch von Kalk für den Aufbau der Gehäuse wird die Alkalinität vermindert, durch die Lebenstätigkeit des pflanzlichen Planktons und durch Zersetzungsprozesse wird der Kohlensäuregehalt vermehrt. Steigende Temperatur wirkt auf die Kohlensäure, ebenso wie auf Sauerstoff und Stickstoff, vermindernd.

Leider ist die Zahl verläßlicher Bestimmungen der Alkalinität und des Kohlensäuregehaltes des Meerwassers noch sehr gering, so daß wir nur recht wenig über ihre geographische Verteilung aussagen können. Das Oberflächenwasser der Ozeane weist meist eine Alkalinität zwischen 26,80—29,10 ccm, und einen Gesamtkohlensäuregehalt von 49—54,5 ccm auf (vgl. Anm. 74, J. Gebbing). Weit mehr Beobachtungen stehen uns dank der Tätigkeit von E. Ruppin aus den uns hier besonders interessierenden deutschen Meeren zur Verfügung. In Tabelle 21 ist der Versuch

Tabelle 21. **Alkalinität und Kohlensäuregehalt im Oberflächenwasser der Deutschen Meere.**

Meeresteil	Salzgehalt	Alkalinität, ccm		Gesamt-CO_2
	‰	beobachtet	berech.	ccm
Mittlere Nordsee	34,6	29,5	26,6	45,0
Östliche Nordsee	32,9	26,1	25,4	—
Norwegische Rinne	32,0	24,8	24,6	—
Kattegat	27,1	23,3	20,8	—
Beltsee	13,7	19,0	10,5	36,7
Südliche Ostsee	7,3	16,4	5,5	32,0
Mittlere Ostsee	6,6	16,4	5,1	—
Finn. u. Botn. Meerbusen	4,8	—	—	25,6

gemacht, sie geographisch zu gruppieren. Diese Übersicht ergibt nicht nur die Abnahme beider Faktoren mit sinkendem Salzgehalt, sondern zeigt zugleich, daß die Alkalinität in weit langsameren Tempo abnimmt als man nach der auf den Salzgehalt begründeten Berechnung erwarten sollte. Der Unterschied zwischen beobachteten und berechneten Werten nimmt mit sinkendem Salzgehalt zu. Damit stimmt die Tatsache überein, daß Beobachtungen an der Mündung deutscher Ostseeflüsse und der beiden Haffe Alkalinitäten von 22—30 ccm ergeben haben. Denn auf ihre Einwirkung ist obige Differenz zurückzuführen. Nach einigen Untersuchungen von Buchanan konnte man für das westliche Mittelmeerbecken eine Alkalinität von ungefähr 30 ccm ansetzen, die zahlreicheren CO_2-Beobachtungen Natterers ergeben für Oberflächenwasser des Ionischen Meeres einen Betrag von 50,0 ccm, und für das des Levantinischen Beckens 51,4 ccm.

Schriftennachweis.

[1]) Report on the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. Challenger, Physics and Chemistry, Vol. I (1884), S. 203/204.

[2]) E. Ruppin, Bericht über das Verhältnis der Cl-, SO_4- und σ_0-Werte in einer Reihe von 34 verschiedenen Meerwasserproben. Cons. perm. internat. pour l'exploration de la mer. Publ. de circonstance N. 56. Kopenhagen, 1910.

[3]) M. Knudsen, C. Forch und S. P. L. Sörensen, Bericht über die chemische und physikalische Untersuchung des Seewassers und die Aufstellung der neuen Hydrographischen Tabellen. Wiss. Meeresuntersuchungen, hrsg. v. d. Komm. z. wiss. Unters. d. deutsch. Meere, N. F., Bd. VI, Abt. Kiel (1902), S. 123—184.

[4]) M. Knudsen, Hydrographische Tabellen. Kopenhagen, 1901. Sie sind auch für Dichte- und Salzgehaltsberechnungen aus Aräometerbeobachtungen eingerichtet. Eine Erweiterung der Dichtetabellen gab M. Knudsen in N. 11 der Publ. de circonstance (1904). Letzteren Zwecke, besonders für wärmere Meere, dienen auch: Mannelli, A. und Ferruglio, G., Tavole per il calcolo del σ_t secondo le tabelle idrografiche M. Knudsen. R. Comitato Talassografico Ital., Memoria XVII. Venedig, 1912.

[5]) Über diese und andere hydrographische Methoden vgl. man: B. Helland-Hansen, The Ocean Waters. I. General Part (Methods). Intern. Rev. d. ges. Hydrobiologie und Hydrographie. Hydrogr. Suppl., Erste Serie. Leipzig, 1911/12 (der 2. Teil, enthaltend die Gasanalysen, erscheint demnächst); E. Ruppin, Die hydrographisch-chemischen Methoden. Wiss. Meeresuntersuchungen etc. N. F., Bd. 14, Abt. Kiel (1912). Über ein neues Interferometer zur genauen Salzgehaltsbestimmung vgl. F. Löwe, Die optische Bestimmung des Salzgehalts im Seewasser. Ann. d. Hydrogr. u. Marit. Met., 1912, S. 306 ff. Ob das Instrument in praxi wirklich die hohe, von F. Löwe angenommene Genauigkeit ergeben wird, bleibt noch abzuwarten.

[6]) M. Knudsen, Über Bestimmung von S‰, Meersalzgehalt des Brackwassers; R. Witting, Einige Bemerkungen hierzu. Publ. de circonstance, N. 56, Kopenhagen, 1911. Die norddeutschen Ströme haben einen Salzgehalt von etwa 0,15—0,25‰, die Rhône hat 0,15‰, der Nil 0,23‰, die atlantischen Flüsse Nordamerikas 0,06—0,15‰. Vgl. A. Penck, Morphologie der Erdoberfläche. Bd. I. Stuttgart, 1894, S. 305; F. W. Clarke, The Data of Geochemistry. Unit. Stat. Geol. Surv., Bull. No. 330, Washington, 1908.

[7]) O. Krümmel, Handbuch der Ozeanographie, 2. Aufl., Bd. I. Stuttgart, 1907, S. 227.

[8]) K. Fritzsche, Niederschlag, Abfluß und Verdunstung auf den Landflächen der Erde. Diss. Halle, 1906.

[9]) Neu berechnet auf Grund der Angaben von A. Penck (a. a. O., S. 310) und des Abflußwertes von Fritzsche.

[10]) Zahlreiche Nachweise danken wir G. Forchhammer (Philos. Trans., London, 1865, Vol. CLV, S. 203—262), C. Schmidt (Bull. Acad. St. Petersburg, Bd. 16, 20, 24) und Dieulafait (Comptes Rendus, Paris, Bd. 84, 90, 96; Ann. chim. phys., Paris, Bd. 17 u. 21).

[11]) L. Chelle hat an 28 Proben, vorzüglich aus dem Atlantischen Ozean und aus dem Mittelmeer aber auch aus dem Indischen und Pazifischen Ozean, nachgewiesen, daß das Verhältnis Br : 10^3 : Cl in Gewichtsmengen ziemlich konstant 3,9 gleichkommt. Die größten Abweichungen betragen ± 0,45; nur in der Ostsee und im Schwarzen Meer wurde (aus je einer Probe!) das Verhältnis zu 2,7 befunden (Bull. Inst. Océanogr., Monaco, Nr. 250 (1912) und 283 (1914).

[12]) Kottstorfer fand in 1 l Adriawasser 2×10^{-5} g Jod (Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1878).

[13]) Bisher konnten nur sehr geringe Mengen nachgewiesen werden. So fand R. J. Strutt in 1 g Meerwasser 450mal weniger Ra als in 1 g Sedimentgestein (Proc. Roy. Soc., London, Bd. 78 (1907)); Eve fand im amerikanischen Küstenwasser nur ein Siebentel ($0,3 \cdot 10^{-18}$ g Ra pro 1 g Seewasser) der von Strutt ermittelten Menge und im offenen Ozean gar nur ein Vierzehntel (Phys. Zeitschr., Bd. 8 (1907). Vgl. W. Knoche, Ebda. Bd. 13 (1912).

[14]) Nach Durocher sollen in 1 l Seewasser wenigstens 10^{-5} g Silber enthalten sein (Comptes Rendus, Paris, Bd. 49 (1859).

[15]) Nach Dieulafait (a. a. O., Bd. 90) enthält 1 l Mittelmeerwasser bis zu 2×10^{-6} g Zink.

[16]) Nach Daubrée bildet es den 9×10^8 Teil des Abdampfungsrückstandes (Comptes Rendus, Bd. 32 (1851).

[17]) Vgl. zu den folgenden Ausführungen: Ostwald, W., Prinzipien der Chemie, Leipzig 1907; Derselbe, Grundriß der Allgemeinen Chemie, 4. Aufl., Dresden, 1909; W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., Stuttgart, 1907; Kurze Zusammenfassung bei C. Arnold, Abriß der allgemeinen oder physikalischen Chemie, 2. Aufl., Hamburg, 1908.

[18]) Der osmotische Druck bei 0° nach Stenius, Öfversigt af Finska Vetensk.-Soc. Förhandl., Bd. 46, Nr. 6 (1904).

[19]) Abgeleitet aus der Formel $P = \frac{RTD}{NM}$, worin P den osmotischen Druck, R die Konstante, T die absolute Temperatur der Lösung, N die Zahl der Moleküle des Lösungsmittel auf 1 Molekül des gelösten Stoffes, M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, D die Dichte, mithin NM / D das Volumen (Gewicht/Dichte) darstellt, wobei die Lösung so verdünnt angenommen ist, daß D und V der Lösung gleich denen des reinen Lösungsmittels gesetzt werden können. Diese Gleichung ist aus der Gasgleichung PV = RT abgeleitet, indem für das Volumen die Daten der Lösung gesetzt sind.

[20]) Darunter ist verstanden die Verminderung des Dampfdruckes des Lösungsmittels durch die Auflösung fremder Stoffe im Verhältnis zum Dampfdruck des reinen Lösungsmittels.

[21]) E. Mazelle, Verdunstung des Meerwassers und des Süßwassers. Sitzungsber. kais. Akad. d. Wiss., Wien, Math.-naturw. Kl., Bd. CVII, Abt. IIa (1898).

[22]) T. Okada, Meteorolog. Zeitschr. 1905.

[23]) M. Knudsen, Gefrierpunktstabelle für Meerwasser. Publ. de circonstance N. 5, Kopenhagen, 1903. Unsere Tabelle folgt einer bequemen Umformung, die Krümmel an den Werten der Knudsenschen Tabelle vorgenommen hat.

[24]) E. Ruppin, Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Meerwassers. Wiss. Meeresuntersuchungen N. F., Bd. 9, Abt. Kiel (1906).

[25]) Über solche Versuche berichtet M. Knudsen im Beretning fra Kommiss. for Videnskab. Undersög. af de Danske Farvande II (1900), Heft 3.

[26]) O. Krümmel, Neue Beiträge zur Kenntnis des Aräometers. Wiss. Meeresuntersuchungen, N. F., Bd. I, Abt. Kiel (1901) und Handbuch der Ozeanographie, 2. Aufl. Bd. I, S. 280/283.

[27]) G. Jäger, Über die Abhängigkeit der Capillaritätskonstanten von der Temperatur und deren Bedeutung für die Theorie der Flüssigkeiten. Sitzungsberichte kais. Akad. d. Wiss., Wien, Math.-naturw. Kl., Bd C, Abt. IIa (1891). Die Änderung der Kapillaritätskonstante verdünnter Lösungen ist nach Jäger proportional dem osmotischen Druck. Die in Tab. 8 gegebenen Werte können nicht ganz exakt sein, weil zur Berechnung derselbe Temperaturkoeffizient c wie für reines Wasser verwendet wurde. Nach Jäger sind aber für verdünnte Lösungen diese Koeffizienten kleiner. („Das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen", Ebda. S. 493 ff.)

[28]) Bezeichnet man als Reibungswiderstand K diejenige Kraft in Kilogramm, welche auf ein g-Ion wirken muß, damit es sich mit einer Geschwindigkeit von 1 cm in der Sekunde gegen das Lösungsmittel verschiebt, so ist im absoluten Maß $K = \frac{0{,}959}{u} \cdot 10^{12}$ kg, resp. $K = \frac{0{,}959}{v} \cdot 10^{12}$ kg, worin u und v die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen bedeuten. Vgl. Nernst, a. a. O., S. 391 ff. (Anm. 17).

[29]) O. Krümmel und E. Ruppin, Über die innere Reibung des Seewassers. Wiss. Meeresuntersuchungen, N. F., Bd. 9, Abt. Kiel (1905).

[30]) R. Woltereck, Über Funktion, Herkunft und Entstehungsursachen der sogenannten Schwebefortsätze pelagischer Cladoceren. Zoologica, Heft 67, Stuttgart, 1913.

[31]) O. Krümmel, Handbuch der Ozeanographie, 2. Aufl., Bd. I, S. 291.

[32]) W. Knoche, Physik. Zeitschr., Bd. 10 (1909), S. 158.

[33]) Über diese Einheiten vgl. Marckwald: Radium und radioaktive Substanzen. Dieses Handbuch, Bd. I.

[34]) J. Laub, Über einige Beobachtungen der Luftelektrizität und Radioaktivität auf dem Atlantischen und Großen Ozean. Physik. Zeitschr., Bd. 14 (1913), S. 81 und Meteorolog. Zeitschr. 1914, S. 146.

[35]) W. Knoche, Bestimmungen des Emanationsgehalts im Meerwasser.... Physik. Zeitschr., Bd. 13 (1912), S. 112.

[36]) K. Grein, Untersuchungen über die Absorption des Lichts im Seewasser. Ann. de l'Institut Océanogr., Paris, Tome V, Fasc. 6, (1913); T. VI, Fasc. 6 (1914).

[37]) Nach Lord Rayleigh (Scientific Papers, Art. 8, Bd. I, S. 87 [1871]) ist die diffuse Reflexion der 4. Potenz der Wellenlänge verkehrt proportional.

[38]) J. Gehrke, Über Farbe und Durchsichtigkeit des Ozeanwassers. Publ. de circonstance N 45. Kopenhagen, 1909.

[39]) K. Grein, Ein Meeres-Photometer. Bull. de l'Institut Océanogr. N 269 (1913). Vgl. auch Anm. 29.

[40]) F. A. Forel, Le Léman, Tome Second, Lausanne, 1895, S. 462ff.

[41]) W. Ule, Die Bestimmung der Wasserfarbe in den Seen. Pet. Mitt. 1892, S. 70.

[42]) C. Forch, Die Fällung feiner Tontrübungen in Salzlösungen. Ann. d. Hydrogr., 1912, S. 23ff.; Mannelli, A., L'influenza delle soluzioni saline sulla precipitazione delle torbide. Memoria XXXVI R. Comit. Talassogr. Ital., Venedig, 1915.

[43]) O. Krümmel, Bemerkungen über die Durchsichtigkeit des Seewassers in den heimischen Meeren. Die Beteiligung Deutschlands an der Internat. Meeresforschung. IV/V. Jahresbericht, Berlin 1908, S. 12ff.

[44]) A. C. Reichard, Hydrographische Beobachtungen bei Helgoland in den Jahren 1893—1908. Arbeiten d. Deutsch. wiss. Kommission für d. internat. Meeresforschung, B., N 16.

[45]) E. Brückner, Bericht über die hydrographischen Ergebnisse der österreichisch-italienischen Erforschung der Hochsee der Adria im Jahre 1911/12. Verhandl. des XVIII. deutsch. Geogr.-Tages. Berlin, 1912, S. 23.

[46]) A. Merz, Vorläufiger Bericht über die physikalisch-geographischen Untersuchungen im Golfe von Triest. Jahresber. des Vereines z. Förd. der naturw. Erforschung der Adria. II. Jahrgang, Wien, 1905, S. 34/35.

[47]) Vgl. zu diesem Abschnitt: A. Merz, Land- und Seeklima. Meereskunde, Heft 77, Berlin, 1913.

[48]) W. Schmidt, Über die Reflexion der Sonnenstrahlung an Wasserflächen. Sitzungsber. kais. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Bd. CXVII, Abt. IIa (1908).

[49]) R. Lütgens, Ergebnisse einer ozeanographischen Forschungsreise. Aus dem Archiv der Seewarte, XXXIV, Hamburg, 1911, S. 54. W. Schmidt kommt neuerdings auf theoretischem Wege (Ann. d. Hydr., 1915, S. 111ff.) allerdings nur zu einer Verdunstungshöhe von 760 mm.

[50]) W. Schmidt, Absorption der Sonnenstrahlung im Wasser. Sitzungsber. kais. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Bd. CXVII, Abt. IIa (1908).

[51]) A. Merz, Hydrographische Untersuchungen im Golfe von Triest. Denkschr. Math.-naturwiss. Kl. kais. Akad. Wiss., Bd. LXXXVII, Wien 1911, S. 77ff.

[52]) Nach der sub [50]) angegebenen Arbeit von W. Schmidt, S. 8.

[53]) J. Hann, Lehrbuch der Meteorologie. 3. Aufl., Leipzig 1915, S. 33; vgl. auch G. Wegemann, Die vertikale Temperaturverteilung im Weltmeere. Wiss. Meeresuntersuchungen, Abt. Kiel, N. F., Bd. 8 (1905).

[54]) R. Lütgens in der sub [49]) angegebenen Arbeit, S. 44/45.

[55]) A. Merz in der sub [51]) angegebenen Arbeit, S. 29ff.

[56]) F. Wendicke, Hydrographische und biologische Untersuchungen auf den deutschen Feuerschiffen der Nordsee 1910/11. Veröffentl. Inst. f. Meereskunde, N. F., Reihe A, Heft 3, Berlin, 1913, S. 89ff.

[57]) Vgl. die Berichte von E. Brückner und A. Grund über die Terminfahrten S. M. S. „Najade" im Adriatischen Meere. Mitt. k. k. Geogr. Gesellsch., Wien, Bd. 54 (1911) ff., insbesondere Bd. 57, S. 228. Die für den Winter 1911 angenommene Tiefenwirkung der Konvektion bis zum Boden des Südbeckens scheint mir aus den Beobachtungen nicht hervorzugehen.

[58]) F. Nansen, Northern Waters. Videnskabs-Selskabets Skrifter 1906. I. Math.-naturv. Kl., No. 3, Christiania, 1906. — B. Helland-Hansen und F. Nansen, The Norwegian Sea. Rep. on Norweg. Fishery and Marine-Investigations. Vol. II, N 2. Bergen, 1909. — F. Nansen, Das Bodenwasser und die Abkühlung des Meeres. Intern. Rev. d. gesamt. Hydrobiol. u. Hydrogr., Bd. V (1912), S. 1ff.

[59]) J. Hann, Das Problem der vertikalen Temperaturverteilung im östlichen Mittelmeer. Meteorol. Zeitschr., 1908, S. 215ff., vgl. auch S. 323/24.

[60]) Für die Adria hat A. Grund in den sub [57]) angegebenen Berichten den Beweis geliefert. Diesbezügliche Untersuchungen am Südrande des Ägäischen Meeres hat die dänische Thorexpedition (vgl. Anm. 68) angestellt, worüber sehr klar G. Schott berichtet („Die Gewässer des Mittelmeeres", Ann. d. Hydr., Jahrg. XXXXIII (1915), S. 1ff.). An submarinen Bänken hat besonders F. Nansen („The Waters of the North-eastern North Atlantic", Intern. Rev. d. gesamt. Hydrobiol. u. Hydrogr., Hydrogr. Suppl., 2. Serie,

Leipzig, 1912/13) die Erscheinung studiert. Vgl. W. Brennecke, Ann. d. Hydr., 1915, S. 57/58.

[61]) O. Krümmel, Handbuch der Ozeanographie, 2. Aufl., II. Bd., S. 371.

[62]) Über die äquatorialen Gegenströme vgl. oben S. 21.

[63]) Die Zahlen sind: O. Krümmel, Handbuch, I. Bd., S. 399, 412 und J. Murray, On the annual range of temperature in the surface waters of the Ocean. Geogr. Journ., 1898, Bd. XII, S. 113—137 (Karte) entnommen. Vgl. dazu auch G. Schott, Die jährliche Temperaturschwankung des Ozeanwassers. Peterm. Mitt. 1895, S. 153—159 (Karte).

[64]) Ein äußerst umfangreiches Beobachtungsmaterial über die hydrographischen Verhältnisse der deutschen und der nordwesteuropäischen Meere überhaupt ist in den vom Conseil permanent international pour l'exploration de la mer herausgegebenen „Bull. des résultats acquis pendant les courses périodiques" (ab 1905/6; Bull. trimestriel, ab 1908/9; Bull. hydrographique), Kopenhagen, 1903ff. niedergelegt. Eine Zusammenfassung im Année 1906/7, Partie Supplémentaire. Einsicht in die Organisation des Conseil, Berichte und Literaturübersichten gewähren auch seine „Rapports et Procès-Verbaux des Réunions," Vol. Iff., Kopenhagen 1903ff.; Die „Ergebnisse der Beobachtungsstationen an den deutschen Küsten...", Berlin, 1874/96 und die ersten Bände der „Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen (bis N. F. Bd. I, Kiel, 1896) enthalten die täglichen Beobachtungen an den deutschen, das „Meteorologisk Aarbog" (1881—1897) und „Nautisk-Meteorologisk Aarbog" (1898ff.) an den dänischen Küstenstationen und Leuchtschiffen. Ferner seien an fortlaufenden für die Hydrographie der deutschen Meere bedeutsamen Publikationen genannt: 1. Die Beteiligung Deutschlands an der Internationalen Meeresforschung, Bd. I—V, Berlin 1905ff.; 2. die wiederholt erwähnten Wissenschaftlichen Meeresuntersuchungen, Kiel, 1871ff.; 3. Die Reports des North Sea Fisheries Investigations Committee, London, 1905ff. (der erste Report wurde durch die Marine Biological Association of the United Kingdom, spätere sind durch den Fishery Board of Scotland veröffentlicht); 4. Jaarboek (1903ff.) und Verhandelingen (1906ff.) des Rijksinstituut voor het Onderzoek der Zee; Rapporten en Verhandelingen des Rijksinstituut voor Visscherijonderzoek (1913ff.) in den Niederlanden; Mededeelingen over Visscherij (1894ff.). Sie enthalten alle (außer den Verhandelingen) niederländische Küstenbeobachtungen. 5. Die Skrifter und besonders die Meddelelser (Serie Hydrografi) der Kommissionen for Havundersøgelser, Kopenhagen 1904ff.; 6. Die Svenska Hydrografisk Biologiska Skrifter, Stockholm, 1902ff.; 7. Finländische hydrographisch-biologische Untersuchungen, Helsingfors 1907ff. (enthalten auch die Beobachtungen an den Küstenstationen).

[65]) Nach G. Karsten, Die physikalischen Beobachtungen an den Stationen. Wiss. Meeresuntersuchungen, N. F., Bd. I, Kiel, 1896. Eine etwas abweichende Reihe für Helgoland bietet C. A. Reinhard (vgl. Anm. 44).

[66]) An kurzen zusammenfassenden Darstellungen der deutschen Meere seien erwähnt: O. Krümmel, Die deutschen Meere im Rahmen der internationalen Meeresforschung. Veröff. d. Inst. f. Meereskunde, Heft 6, Berlin, 1904; A. Merz, Die hydrographischen Verhältnisse der Nord- und Ostsee. Verhandl. V. internat. Kongr. f. Thalassotherapie, Berlin 1911, und Zeitschr. f. Balneologie, Bd. IV (1911/12); Beiträge zur Kenntnis des Ostseegebietes, Zeitschr. d. Gesellsch. f. Erdkunde zu Berlin, 1912; J. Gehrke, Beiträge zur Hydrographie des Ostseebassins. Publ. de circonstance N. 52, Kopenhagen, 1910 (190 S.). H. Spethmann: Studien zur Ozeanographie der südwestlichen Ostsee I. Intern. Rev. d. gesamt. Hydrobiol. u. Hydrogr., Hydrogr. Suppl., 1. Serie. Leipzig, 1914.

[67]) Wind, Strom, Luft- und Wassertemperatur auf den wichtigsten Dampferwegen des Mittelmeeres. Beilage zu den Annal. d. Hydrogr., 1905.

[68]) Nach A. Gavazzi, La temperatura della superficie del mare Adriatico. Rivista geogr. ital., Bd. IV. Gute Zusammenfassung der älteren Arbeiten über die Adria durch F. Vinciguerra(?), L'Adriatico, Parma 1901, 266 S.; Übersicht durch A. Merz (13 S.) in „Dalmatien und das österreichische Küstenland" Wien, 1911; Derselbe berichtet auch über die Literatur im Geogr. Jahresber. aus Österreich, Bd. VIII, Wien 1910; Über die neue Adriaforschung vgl. Anm. 45, 48, 51 und 57, ferner die „Memoria" Iff. des R. Comitato talassografico Italiano (Venedig 1911ff.). Das Beobachtungsmaterial ist publiziert in „Berichte über die Terminfahrten" (Österr. Teil) und im „Bollettino delle Crociere periodiche (Ital. Teil) der Perman. Internat. Kommission für die Adria. — Die wichtigen Ergebnisse der österreichischen „Polaexpedition" in der Adria und im östlichen Mittelmeer und im Roten Meer mit zahlreichen Temperatur- und Salzgehaltkarten sind niedergelegt in den Denkschr. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien, Bd. LIX—LXIX,

Reiche neue Beobachtungen und Ergebnisse im: Report on the Danish Oceanographical expeditions 1908 to 1910 to the Mediterranean and adjacent seas. Vol. I, Hydrography, Kopenhagen, 1912. Eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Expedition bietet G. Schott in den Ann. d. Hydr., Jahrg. XLIII (1915), S. 1—18, 63—79.

[69] Nach F. Wendicke (vgl. Anm. 56) u. A. Merz (Anm. 46).

[70] Vgl. die sub [51] angezogene Arbeit, S. 48ff.

[71] J. J. Fox, On the coefficients of absorption of the atmospheric gases in distilled water and sea water. Part I: Nitrogen and Oxygen. Publ. de circonstance N. 41, Kopenhagen, 1907. Korrekturen dazu in N. 44.

[72] J. Gehrke in der sub [66] zitierten Arbeit.

[73] M. Knudsen, Über den Gebrauch von Stickstoffbestimmungen in der Hydrographie. Publ. de circonstance N. 4, Kopenhagen, 1903.

[74] E. Raben, Über quantitative Bestimmung von Stickstoffverbindungen im Meerwasser, nebst einem Anhang über die quantitative Bestimmung der im Meerwasser gelösten Kieselsäure. Wiss. Meeresuntersuchungen, Abt. Kiel, N. F., Bd. 8, Kiel, 1904; Derselbe, Weitere Mitteilungen über quantitative Bestimmungen von Stickstoffverbindungen und von gelöster Kieselsäure im Meerwasser, Ebda. Kiel, 1905; Derselbe, Dritte Mitteilung usw., Ebda. Bd. 11, Kiel, 1910; Derselbe, Vierte Mitteilung usw., Ebda. Bd. 16, Kiel, 1914. Gräf, Biologie, Bd. IV der „Forschungsreise S. M. S. „Planet" 1906/7", Berlin, 1909. J. Gebbing, Chemische Untersuchungen von Meeresboden-, Meerwasser- und Luftproben der deutschen Südpolar-Expedition 1901—1903, Bd. VII, Heft II der „Deutsche Südpolar-Expedition" Berlin, 1909.

[75] K. Brandt, Über den Stoffwechsel im Meere. Wiss. Meeresuntersuchungen, Abt. Kiel, N. F., Bd. IV, Kiel, 1899 u. Bd. VI, Kiel, 1902; Derselbe, Über die Produktion und die Produktionsbedingungen im Meere. Rapports et Procès-Verbaux du Cons. perm. internat., Vol. III, Kopenhagen, 1905; Derselbe, In „Die Beteiligung Deutschlands an der internationalen Meeresforschung, III. Jahresbericht, Berlin, 1905. Vgl. hierzu die Auffassung von A. Nathansohn, Über die Bedeutung vertikaler Wasserbewegungen für die Produktion des Planktons im Meere. Abhandl. d. math.-phys. Kl. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss., Bd. XXXIX, N. 5, Leipzig, 1906; Derselbe, Über die allgemeinen Produktionsbedingungen im Meere. Intern. Rev. d. gesamten Hydrobiol. u. Hydrogr., Bd. I (1908) S. 37ff.; H. Gazert, Untersuchungen über Meeresbakterien und ihren Einfluß auf den Stoffwechsel im Meere, Bd. VII, Heft III der „Deutsche Südpolar-Expedition", Berlin, 1912; F. Liebert, Beiträge zur Kenntnis des Stickstoffwechsels im Meere. Verhand. uit het Rijksinstituut voor het Onderzoek der Zee, III. Teil, N. 1, 's Gravenhage, 1912. Vgl. auch die sub [74] zit. Arbeiten von Gebbing und Gräf.

[76] K. Natterer, Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer. In „Berichte der Kommission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres", Reihe I—III. Vgl. Anm. 58 unter „Polaexpedition".

[77] K. Brandt, Untersuchungen über den Gehalt des Meerwassers an spurenweise vertretenen Pflanzennährstoffen. „Die Beteiligung Deutschlands usw." III. Jahresber. S. 29ff., IV. Jahresber. S. 23ff.

[78] S. Palitzsch, Über die Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers. Publ. de circonstance, N. 60, Kopenhagen, 1911.

[79] E. Ruppin, Die Alkalinität des Meerwassers. Wiss. Meeresuntersuchungen, Abt. Kiel, N. F., Bd. 11, Kiel, 1909.

[80] A. Krogh, On the Tension of Carbonic Acid in Natural Waters and especially in the Sea. Medd. om Grønland, Heft 4/7, Kopenhagen, 1904.

Abgeschlossen im April 1915.

Abschnitt C.

Die Physik des Klimas.

Die Physik des Klimas.

Von Dr. **Eugen Alt** (München),
Conservator der Königl. Bayer. meteorologischen Zentralstation.

Einleitung.

Der Begriff Klima ist kein eindeutiger. Bei Ptolemäus und seinen Anhängern diente er, aus mathematisch-astronomischen Überlegungen abgeleitet, als Bezeichnung der von Parallelkreisen unserer Erde begrenzten Zonen bestimmter größter Tagesdauer. Diese völlig konkrete Bedeutung des Wortes Klima ging allmählich ganz verloren. Man übertrug den Namen zunächst auf die Witterungsverhältnisse eines Ortes, die man sich in einfacher Abhängigkeit von den astronomischen Voraussetzungen dachte. Als man aber erkennen mußte, daß keineswegs die geographische Breite allein den Witterungsverlauf eines Ortes bestimmt, sondern daß noch andere Faktoren, wie Seehöhe, Bodenbeschaffenheit, Topographie, Vegetation, vorherrschende Winde usw. nachhaltigen Einfluß üben, da wurde der Begriff „Klima" immer umfassender.

Heute definiert man mit J. v. Hann[1]) das Klima meist als die Gesamtheit der meteorologischen Erscheinungen, die den mittleren Zustand der Atmosphäre an irgend einer Stelle der Erdoberfläche kennzeichnen und die Klimatologie als die Lehre von dem durchschnittlichen Zustande der Atmosphäre und dem mittleren Ablaufe der Witterungserscheinungen an den verschiedenen Punkten der Erdoberfläche.

Diese Definition wird der Auffassung gerecht, daß die Klimalehre ein Teil der Meteorologie sei, und zwar der mehr beschreibende und vergleichende Teil dieser Wissenschaft, der in erster Linie auf geographische Fragestellungen zu antworten hat. Selbstverständlich ist die Verwertung ihrer Forschungsresultate durch Ethnologen, Biologen und Mediziner nicht ausgeschlossen; aber in der Verfolgung ihrer durch obige Definition festgelegten Zwecke berücksichtigt die Klimatologie die Wünsche dieser Stände nicht immer in wünschenswertem Maße.

Rubner[2]) hat beispielsweise in seinem Lehrbuche der Hygiene den Begriff Klima folgendermaßen definiert: „Unter Klima versteht man alle durch die Lage eines Ortes bedingten Einflüsse auf die Gesundheit. Zu einer erschöpfenden Darstellung gehört keineswegs bloß die Besprechung der Wärme- und Feuchtigkeitsverhältnisse, sondern einer-

seits die Bekanntschaft mit allen meteorologischen Faktoren, die auf die Gesundheit einwirken, anderseits die Kenntnis aller Gefährdungen der letzteren, soweit sie durch die Anwesenheit der einer Örtlichkeit zugehörigen Krankheitserreger bedingt sind."

Diese Definition bedeutet eine erhebliche Ausdehnung des Begriffes „Klima". Der Arzt fordert hiermit Daten, aus denen er den Einfluß der klimatischen Eigentümlichkeit des Ortes auf den gesunden und kranken Körper mit weitgehendster Sicherheit entnehmen kann. Dieses Postulat wird aber bei der Gewinnung und Verarbeitung klimatischer Mittelwerte nur in seltenen Fällen in gebührender Weise berücksichtigt. Zumeist begnügt man sich, möglichst sichere Zahlen über Temperatur-, Feuchtigkeits- und Niederschlagsverhältnisse zu ermitteln, Angaben über mittlere Bewölkung, Sonnenschein und Luftbewegung aus Schätzungen abzuleiten, sowie über besondere atmosphärische Ereignisse, wie Gewitter, Reifbildung usw. eine Häufigkeitsstatistik zu führen. Aus solchen Erhebungen lassen sich zwar wertvolle Aufschlüsse gewinnen, insbesondere wenn bei der Verarbeitung des Beobachtungsmateriales auf die Bedürfnisse des Arztes in sachkundiger Weise Rücksicht genommen wird, eine Reihe hochwichtiger Fragen bleibt aber unbeantwortet. Wie groß ist der Gehalt der Luft an Staub, Bakterien, Ozon, Kohlensäure und anderen organischen oder anorganischen Beimengungen im Mittel, in den verschiedenen Jahreszeiten und bei bestimmten Windrichtungen, welcher Art sind der mitgeführte Staub und die Bakterien? Bei maritimen Orten interessiert der, wenn auch noch so geringe Salzgehalt der Luft. Diese und noch eine Reihe anderer Fragen haben bis heute nur in ganz vereinzelten Fällen Beantwortung gefunden, und es wäre sehr zu wünschen, daß die Bedürfnisse der medizinischen Klimatologie in Zukunft eingehender berücksichtigt würden.

Bei der nachfolgenden Bearbeitung der Physik des Klimas war der Verfasser bemüht, den Bedürfnissen der medizinischen Kreise in weitgehendem Maße entgegenzukommen. Hieraus erklärt sich die Tatsache, daß einige Gegenstände, die in anderen Darstellungen der physikalischen Klimalehre sehr gründlich behandelt sind, in vorliegender Arbeit nur kurze Würdigung finden, daß hingegen anderen Thematen ein sonst nicht übliches Gewicht beigelegt ist.

1. Die Atmosphäre der Erde und ihre Energiequellen.

a) Die Raumverhältnisse und Bestandteile der Atmosphäre.

Wie aus Dämmerungsbeobachtungen, aus dem Auftreten leuchtender Wolken, Polarlichter und Sternschnuppen, sowie aus der lichtschwächenden Wirkung der irdischen Atmosphäre, welche gelegentlich gut observierter Mondfinsternisse nachzuweisen war, hervorgeht, reicht die Gashülle unseres Planeten bis zu Höhen von mehreren Hunderten von Kilometern hinauf. Auf Grund der Gasgesetze und des Gravitationsgesetzes wissen wir, daß die Dichte der Luft sehr rasch mit der Höhe abnehmen muß. Eine genähert richtige Vorstellung von der fortschreitenden Verdünnung der Luft bei vertikaler Erhebung vermittelt nachfolgende Tabelle:

Höhe in km . . .	0	5	10	20	30	40	50	100	500
Luftdruck in mm .	760	380	217	53	9	1	0,1	0,001	35×10^{-13}

Schon in 5 km Höhe ist demnach der Luftdruck auf die Hälfte des am Meeresniveau bestehenden gesunken, so daß man also in dieser Höhe bereits die halbe Masse

der gesamten Atmosphäre unter sich hat. In 50 km Höhe beträgt der Luftdruck nur mehr 1 Zehntel und in 100 km Höhe 1 Tausendstel eines Millimeters, entspricht also einem Verdünnungsgrade der Luft, der die Grenzen unseres Vorstellungsvermögens bereits übersteigt.

Was man gemeinhin mit dem Namen „atmosphärische Luft" bezeichnet, ist nun aber kein einfaches Gas, sondern ein Gemenge mehrerer Gase, die im allgemeinen chemisch nicht aufeinander wirken. Nach dem Daltonschen Gesetze, das durch die Forschungsergebnisse der kinetischen Gastheorie volle Bestätigung gefunden hat, ordnen sich nun solche einer äußeren Kraft, wie der Schwerkraft, unterworfenen Gase in ganz bestimmter Weise an. Jedes sogenannte permanente Gas bildet, unbeeinflußt von den anderen vorhandenen Gasen, eine Atmosphäre für sich, in welcher die Dichte mit der Höhe in einem ganz bestimmten, für jedes Gas charakteristischen Verhältnis abnimmt. Es ist leicht nachzuweisen, daß die Dichte der schwereren Gase rascher mit wachsender Höhe abnehmen muß als die Dichte der leichteren Gase. Daraus folgt, daß sich die Zusammensetzung der Luft mit der Höhe ändern muß, und zwar in dem Sinne, daß die leichteren Gase bei vertikalem Anstiege immer mehr überwiegen.

Nach den neuesten Untersuchungen zerfällt die Atmosphäre in drei Hauptteile: Die unterste, der festen und flüssigen Erdoberfläche unmittelbar aufliegende Sphäre mit überwiegendem Stickstoffgehalt reicht bis etwa 70 km Höhe, darüber lagert sich die nach ihrem vorzugsweisen Bestandteile benannte Wasserstoffsphäre, welche bis etwa 200 km Höhe hinaufreicht, und der noch hypothetischen Sphäre eines unbekannten, außergewöhnlich leichten Gases als Unterlage dient, für das A. Wegener[1]) den Namen Geokoronium vorgeschlagen hat. Die größte Höhe, bis zu welcher diese Sphäre hinaufreicht, muß auf mindestens 500 km angesetzt werden.

Die Zusammensetzung der höchsten Atmosphärenschichten besitzt nur mittelbares klimatisches Interesse, insoferne als die Gase dieser Schichten die sie durchdringende Sonnenstrahlung quantitativ und qualitativ modifizieren. Der Abschnitt D des vorliegenden Bandes wird diese Verhältnisse näher zu betrachten haben.

An der unmittelbaren Gestaltung der Witterung und damit auch des Klimas nehmen nur die alleruntersten Luftschichten Anteil, in denen vertikale Durchmischungen der Luftmassen, Wolken- und Niederschlagbildungen vorkommen. Man nennt diesen Teil der Atmosphäre die Troposphäre und setzt ihn in Gegensatz zu der darüberlagernden Stratosphäre, in welcher Strahlungsgleichgewicht herrscht und vertikale Durchmischungen ausgeschlossen sind. Troposphäre und Stratosphäre bilden zusammen die Stickstoffsphäre; ihre Grenze liegt in 11—12 km Höhe, so daß die Masse der Troposphäre mehr als ein Drittel der Gesamtmasse der Atmosphäre ausmacht.

Wir wenden uns nun der Frage nach der Zusammensetzung der Luft in der Troposphäre zu. Den weitaus überwiegenden Teil der Atmosphäre machen sogenannte permanente Gase aus, das heißt Gase, die bei den in Betracht kommenden Temperatur- und Druckverhältnissen ihren Aggregatzustand unverändert beibehalten. Es sind dies Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Kohlensäure, zu denen sich noch minimale Spuren von Wasserstoff, sowie der sogenannten Edelgase Neon, Krypton, Xenon und Helium gesellen.

Unter Berücksichtigung der, genauer quantitativer Bestimmung zugänglichen Hauptbestandteile gestaltet sich die Zusammensetzung der trockenen Atmosphäre an der Erdoberfläche folgendermaßen:

Gas	Stickstoff	Sauerstoff	Argon	Kohlensäure
Dichte	13,92	15,94	19,92	22,01
Volumprozente	78,03	20,99	0,94	0,03

Für eine Höhe von 10 km ergibt die Anwendung der entsprechend umgestalteten barometrischen Höhenformel nachstehende Resultate:

Gas	Stickstoff	Sauerstoff	Argon	Kohlensäure
Volumprozente	81,10	18,35	0,53	0,02.

Diese Zahlen sind Rechnungsergebnisse und besitzen demnach nur theoretisches Interesse. Daß sich die Bestandteile der Atmosphäre dieses Niveaus tatsächlich in dem errechneten Verhältnisse mischen, ist sehr zu bezweifeln. Wenigstens hat man bei Ballonfahrten bis zu Höhen von 6 km die prozentische Zusammensetzung der Luft so gut wie konstant befunden. Auch eine große Anzahl von Analysen an den verschiedensten Orten der Erde ergab eine auffallende Übereinstimmung des Mischungsverhältnisses, wenigstens was die Hauptbestandteile Stickstoff und Sauerstoff betrifft.

Hingegen unterliegt der Kohlensäuregehalt der Luft etwas größeren Schwankungen, aber bei weitem nicht in dem Maße als man früher annahm. Beobachtungen auf hohen Bergen, sowie im Ballon haben bis 4000 m Höhe keine Änderung des Kohlensäuregehaltes der Luft nachweisen lassen. Auch Waldluft unterscheidet sich in dieser Hinsicht nicht von der Luft in freiem Gelände. Wohl aber ist die Luft etwas reicher an Kohlensäure bei Nacht, was vielleicht auf den Austritt der kohlensäurehaltigen Bodenluft zurückzuführen ist.

Schlösing[1]) und insbesondere Krogh[2]) haben nachgewiesen, daß der Ozean als Regulator des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre wirkt und jede Abweichung von dem normalen Verhältnis raschestens kompensiert. Es können daher größere Anreicherungen dieses Gases nur lokal auftreten, wie sie auch in der nächsten Umgebung von Mofetten und innerhalb industriereicher Ortsanlagen tatsächlich nachgewiesen werden.

Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Kohlensäure bilden die wesentlichen Bestandteile der trockenen Luft der Troposphäre. Als akzessorische Bestandteile kommen auch noch andere Gase vor, von denen wir nur das Ozon und das Ammoniak erwähnen wollen.

Nach den eingehenden Untersuchungen von Henriet und Bossyssy[3]) entsteht das Ozon der Luft auf Kosten des Sauerstoffes der höheren Luftschichten der Atmosphäre unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlung der Sonne. Durch Winde, sowie durch Regenfälle wird Ozon aus großen Höhen in die unteren, dem Erdboden nahen Luftschichten herabgeführt. Diese beiden Faktoren sind die Hauptursachen der Änderung des Ozongehaltes der Luft. Bei völliger Windstille und zu Zeiten, an welchen die Atmosphäre eine ausgezeichnete Durchsichtigkeit besitzt, wirkt die Sonnenstrahlung auch auf die unteren Luftschichten ozonerzeugend ein. Ferner findet man häufig nach Gewittern die Luft mit Ozon angereichert.

Ammoniakgas ist immer nur in geringen Mengen in der Luft nachweisbar, nur in der Nähe volkreicher Ortsanlagen vermehrt sich der Ammoniakgehalt der Luft ganz wesentlich.

Wir haben bisher auf den Gehalt der Luft an Wasserdampf keine Rücksicht genommen, obwohl vollständige Trockenheit der Luft nur in ganz exceptionellen Fällen beobachtet wird. Die Sonderstellung des Wasserdampfes als Bestandteil der Luft beruht auf dem Umstande, daß er nicht mehr bei allen vorkommenden Druck-

und Temperaturverhältnissen der Atmosphäre permanent ist. Hinreichende Temperaturerniedrigung und Verdichtung lassen das Wassergas in den flüssigen oder festen Zustand übergehen. Alle Niederschlagsformen, die wir unter dem Namen Hydrometeore zusammenfassen, verdanken dem Wasserdampfgehalte der Luft ihre Entstehung. Man erkennt daraus, daß der Wasserdampf als Bestandteil der Luft eine viel wichtigere Rolle in der Charakterisierung des Wetters und Klimas spielt als die sogenannten permanenten Gase. Späteren eingehenden Erörterungen vorgreifend, wollen wir hier nur erwähnen, daß die Aufnahmefähigkeit der Luft für Wasserdampf wesentlich von der Temperatur derselben abhängig ist. Bei den ungewöhnlich hohen Kältegraden des polaren und sibirischen Winters ist der Wasserdampfgehalt der Luft nahezu Null, in unseren Breiten ist ein mittlerer Gehalt von etwa 7, in den äquatorialen Gegenden von 19—20 g im Kubikmeter anzunehmen.

Als Quelle des Wasserdampfes haben wir die Verdunstung anzusehen, die an jeder freien Wasseroberfläche, sowie über ausgedehnten Vegetationsdecken stattfindet. Die nie ruhenden Luftströme sichern dem Wasserdampf weite Verbreitung.

Obwohl, streng genommen, nicht zu den Bestandteilen der Atmosphäre gehörig, soll doch bereits hier jener Verunreinigung, insbesondere der unteren Luftschichten, Erwähnung geschehen, die wir unter dem Namen Staub zusammenfassen. Gröbere Staubteilchen, vom Winde aufgewirbelt, fallen bei ruhig werdender Luft rasch wieder zu Boden, feinere sinken nur sehr langsam und die allerfeinsten, mit unbewaffnetem Auge nicht mehr sichtbaren Staubpartikelchen bleiben auch in völlig ruhiger Luft dauernd suspendiert.

Staub entsteht hauptsächlich durch die Verwitterung der Gesteine, durch Gras-, Moor- und Waldbrände, sowie durch die Tätigkeit der Lebewesen und wird durch die Luftströmungen über weite Gebiete verbreitet. In großer Menge finden sich dem Staube auch organische Teilchen beigemengt, wie Pollenkörner, Sporen der Kryptogamen und Bakterien. Auch durch Verspritzen heftig bewegter Flüssigkeiten oder durch Schaumbildung gelangen feste Teilchen in großer Zahl in die Luft. Wenn bei Sturm oder starker Brandung das Meerwasser zerstäubt wird, bleiben nach der Verdunstung des Wassers mikroskopisch-kleine Salzpartikelchen in der Luft zurück.

Im allgemeinen nimmt der Staubgehalt der Luft mit der Höhe sehr rasch ab. Bei trockenem Wetter fand Aitken[*] in den Niederungen etwa 130 000, auf dem Rigi in 1880 m Seehöhe nur mehr 400—800 Staubteilchen in einem Kubikzentimeter. Nur wenn bergan wehende Winde die Luft der Niederungen dem Gipfel zuführten, stieg die Zahl auf 6—7000. Da die Staubpartikeln bei eintretender Kondensation den sich bildenden Niederschlagselementen als Kerne dienen, kommt kräftigen Regen- und Schneefällen eine hohe staubreinigende Kraft zu. Nach Regen fand Aitken in der Luft nahe dem Erdboden nur mehr 32 000 Staubteilchen pro Kubikzentimeter[*].

---

*) Der Staubzähler von Aitken besteht aus einer kleinen, etwa 1 cm hohen Dose, welche oben und unten durch Gläser geschlossen ist. Die untere Glasplatte trägt eine scharfe Teilung in Quadratmillimeter, kann durch einen Spiegel beleuchtet und durch eine stark vergrößernde Lupe betrachtet werden. Durch zwei Hähne kann die Dose sowohl mit der Außenluft wie mit einer kleinen Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden. Die Dose ist an ihren inneren Vertikalwänden mit Fließpapier ausgekleidet, welches während der Versuche feucht gehalten wird. Dadurch wird es möglich, die Luftprobe in der Dose vollständig mit Feuchtigkeit zu sättigen.

In der Nähe sehr aktiver Staubquellen ergeben sich ganz enorme Zahlen. In Zimmerluft wurden 1 860 000, an der Decke sogar 5 420 000 Staubpartikelchen nachgewiesen und noch höhere Werte ergaben sich in den Arbeitsräumen stauberzeugender Betriebe.

Ungeheure Staubmassen werden durch den intensiven Verwitterungsprozeß in den Wüstengegenden erzeugt, durch heftige Stürme in bedeutende Höhen gehoben und oft über enorme Räume verbreitet. An den Westküsten des tropischen Afrika zwischen Kap Bojador und Kap Blanco führt der aus dem Innern des Landes wehende Wind häufig gewaltige Staubmengen mit sich, so daß eine merkliche Trübung der Luft veranlaßt wird, welche der dortigen Meeresgegend den Namen des Dunkelmeeres verliehen hat. Zuweilen dehnt sich der Staub über ganze Erdteile aus und das allmähliche Niedersinken der schwereren rot gefärbten Teilchen führt zu dem seit den ältesten Zeiten bekannten Phänomene des Blutregens. Die Größe der Staubteilchen nimmt vom Ursprungsorte aus mit zunehmender horizontaler Entfernung ab. So wurde anläßlich des großen Staubfalles vom 9.—11. März 1901 über Süd- und Mitteleuropa die durchschnittliche Größe der Partikelchen in Palermo zu etwa 0,012 mm, in Hamburg aber nur noch auf 0,004—0,060 mm festgesetzt. Nach Schätzungen fiel damals auf europäischen Boden eine Staubmenge von 1 800 000 t im Gewicht.

In ungeheure Höhen wird der Staub mitunter durch heftige, vulkanische Eruptionen hinaufgetragen, aus Dämmerungserscheinungen zu schließen, bis in die untersten Schichten der Wasserstoffsphäre (70—80 km). Die enormen Mengen von Staub, die sich nach solchen Katastrophen oft Monate lang in der Atmosphäre suspendiert erhalten, geben dann zu optischen Phänomenen der verschiedensten Art Anlaß und haben nicht selten eine sinnenfällige Schwächung der sichtbaren Sonnenstrahlung zur Folge. Die Konsequenzen, die sich hieraus für die Temperaturverhältnisse unserer Atmosphäre ergeben, hat erst in neuester Zeit Humphrey[?]) in überzeugender Weise dargelegt.

Von besonderem medizinischen Interesse waren Beobachtungstatsachen über den Gehalt der Luft an Bakterien und dessen räumliche und zeitliche Verteilung. Leider besitzen wir in dieser Beziehung nur wenig Material. Im allgemeinen darf ausgesprochen werden, daß der Bakteriengehalt der Luft, wie der an Staub mit wachsender Seehöhe rasch abnimmt und daß er im Inneren volkreicher Städte erheblich größer ist als auf dem freien Lande. Auch ein jährlicher Gang ist deutlich ausgesprochen, indem der Reichtum an Bakterien im Sommer am größten, im Winter am kleinsten ist. Diese Tatsache tritt klar bei Betrachtung der nachfolgenden Zusammenstellung zutage, welche die Zahl der Mikroorganismen pro Kubikmeter in Paris (Stadtinneres) und im Park von Montsouris für die einzelnen Jahreszeiten als Mittel zehnjähriger Beobachtungen[18]) wiedergibt.

Das Prinzip der Staubzählung beruht nun darauf, daß man die in der Dose eingeschlossene Luftprobe der Expansion unterwirft und dadurch adiabatisch abkühlt. Die Staubteilchen werden nun zu Kondensationskernen des überschüssigen Wasserdampfes, werden mit den sich bildenden Tröpfchen auf die Bodenplatte der Dose niedergeschlagen und dann gezählt.

In neuester Zeit hat Wigand[?]) nachgewiesen, daß die festen Teilchen des eigentlichen Staubes, ganz entgegen der gewöhnlichen Annahme, keine erhebliche Rolle als Kondensationskerne gesättigter Luft spielen. Man nennt daher den Aitkenschen Apparat besser „Kernzähler" statt Staubzähler, da ja nur jene Teilchen zur Zählung gelangen, welche vermöge ihrer hygroskopischen Eigenschaften befähigt sind, als Kerne für die Kondensation des Wasserdampfes zu dienen.

		Winter	Frühling	Sommer	Herbst	Jahr
Montsouris	Bakterien . . .	180	316	500	195	300
	Schimmelpilze .	139	145	225	255	205
Paris	Bakterien . . .	3913	5631	7319	4566	5446
	Schimmelpilze .	1420	1515	2000	1692	1659

b) Die Energiequellen und physikalischen Eigenschaften der Atmosphäre.

Auf die Energiequellen unserer Atmosphäre können wir nur aus den Energieäußerungen derselben schließen.

Wir wollen unsere Betrachtungen mit der Annahme beginnen, daß die Erde keine Atmosphäre besitze, also Verhältnisse aufweise, wie sie unserem Nachbargestirne, dem Monde, eigentümlich sind. In diesem Falle würde nur die direkte Strahlung der Gestirne, insbesondere natürlich der Sonne, Erleuchtung bringen. Alle von der Strahlung nicht direkt betroffenen Räume lägen in vollkommener Dunkelheit; es gäbe keine allgemeine Tageshelle. Die temperaturerhöhende Wirkung der auf die Erdoberfläche auffallenden Strahlung wäre natürlich verstärkt, andererseits aber auch die stetig wirksame Ausstrahlung in den kalten Weltenraum. Es würden sich dann ähnliche Temperaturverhältnisse ergeben wie auf dem Monde, dessen mittlere Oberflächentemperatur bei voller Beleuchtung etwa 100° C erreicht, mit dem Aufhören der Einstrahlung aber ungemein rasch auf etwa —170° C herabsinkt.

Man erkennt, daß die Atmosphäre in erster Linie eine ausgleichende, verteilende Wirkung ausübt. Unter dem Einflusse äußerer Kräfte wird sie selbst zu einer sekundären Licht- und Wärmequelle, welche die Einnahme und Ausgabe von Energie und deren Verteilung nach ganz bestimmten, in der physikalischen Eigentümlichkeit ihrer Bestandteile begründeten Gesetzen regelt.

Dabei zeigt schon eine oberflächliche Betrachtung, daß es hauptsächlich die Sonne ist, welche die Energieäußerungen der Atmosphäre verursacht und in ihrem Ablaufe bestimmt. Eingehende Untersuchungen über die Vorgänge in der Atmosphäre, mögen sie nun als sogenannte Molekularbewegungen oder als Versetzungen ponderabler Luftmassen vor sich gehen, haben diese Erkenntnis nur noch gefördert und gefestigt *).

---

*) Von den übrigen uns bekannten Energiequellen der Atmosphäre mögen nur folgende der Vollständigkeit halber erwähnt werden:

Die Sternenstrahlung ist ganz minimal und weder exakter Messung, noch verläßiger Berechnung zugänglich. Mit Newcomb schätzt man die Gesamtlichtstrahlung aller Fixsterne auf etwa den 33 Millionstel der Sonnenstrahlung und die Wärmestrahlung dürfte von der gleichen Größenordnung sein.

Die Strahlung des Mondes, welche aus reflektierter Sonnenstrahlung und der dunklen Wärmestrahlung der durch die Sonne erwärmten Mondoberfläche besteht, ist ebenfalls nur sehr gering. Die Lichtstärke des Mondes beträgt nach Bond und Zöllner ungefähr ein Sechshunderttausendstel des Sonnenlichtes, die vom Monde der Erde zugestrahlte Wärmemenge kommt etwa dem hunderttausendsten Teile der von der Sonne stammenden Wärme gleich.

Endlich erwähnen wir noch die Eigenwärme des Erdkörpers, welche der Atmosphäre Energie in Form dunkler Wärmestrahlung zuführt. Beobachtungen in Bergwerken und Bohrlöchern lassen nach dem Passieren der obersten, 30—40 m mächtigen Schichten, eine fortwährende Zunahme der Temperatur erkennen, die im Durchschnitte etwa 1° auf 33 m beträgt (geothermische Tiefenstufe). Es besteht also ein konstanter Wärmestrom vom Erdinnern

Durch die Sonnenstrahlung wird ein unvorstellbar hoher Betrag von Energie in den Weltraum hinausgesandt, von dem nur ein geringer Bruchteil unserem Planeten zugute kommt. Selbst wenn wir die in der Zeiteinheit von der Sonne ausgegebene Gesamtenergie als konstant betrachten dürften, wäre doch der die Erde treffende Betrag variabel, und zwar mit der veränderlichen Entfernung zwischen Sonne und Erde*). Es ist dies eine Folge der geradlinigen Ausbreitung der Strahlung, deren Intensität mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt. Dabei versteht man unter Intensität diejenige Energiemenge, welche in der Zeiteinheit senkrecht auf die Flächeneinheit fällt.

Dieses Gesetz gilt für jede Art von Strahlung, solange die Voraussetzung geradliniger Ausbreitung durch den leeren Raum erfüllt ist. Sobald aber die Strahlung auf einen mit Materie erfüllten Raum trifft, erfährt sie eine weitere Schwächung. Zunächst wird ein Teil der auffallenden Strahlung reflektiert, der Rest, und zwar mit Brechung eingelassen.

Auch der eingelassene Teil der Strahlung durchdringt das Medium nicht ungeschwächt. Wir haben nun zwei, voneinander verschiedene Vorgänge zu unterscheiden, erstens die Schwächung durch eigentliche Absorption und zweitens die Dämpfung infolge diffuser Reflexion. Bei der Absorption haben wir es mit einer wirklichen Auslöschung der Strahlung zu tun, deren Energie in einen äquivalenten Betrag anderer Energie umgesetzt wird. In den meisten Fällen ist die letzte Energieform die Wärme, doch kennen wir auch andere Umwandlungsprozesse**). Bei der diffusen Strahlung hingegen bleibt die Strahlung als solche erhalten, nur wird ein Teil der Energie aus der ursprünglichen Richtung abgelenkt und nach allen Seiten hin, also „diffus" zerstreut.

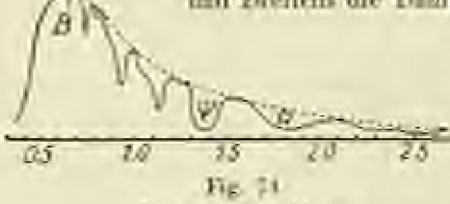


Fig. 74.
Das Sonnenspektrum.

Untersuchen wir nun das Verhalten der Erdatmosphäre gegenüber der sie durchdringenden Sonnenstrahlung. Eine genaue Betrachtung des Sonnenspektrums läßt erkennen, daß die meisten Absorptionsstreifen und Bänder, soweit sie der Atmosphäre ihre Entstehung verdanken, im roten Ende und darüber hinaus, im ultraroten Teile des Spektrums liegen. Die beigegebene Figur (Fig. 74) gibt die Verteilung dieser Bänder wieder. Man hat gefunden, daß die Bänder Φ, Ω usw. zusammenfallen mit Absorptionsbändern des Wasserdampfes und der Kohlensäure. Es sind also in erster Linie diese Bestandteile der Atmosphäre, welche auf bestimmte Teile

gegen die Oberfläche und die erkaltende Erdkugel wird dadurch zu einer Wärmequelle für die unteren Atmosphärenschichten.

Trabert hat berechnet, daß die Mitteltemperatur der Erde durch den Wärmestrom aus dem Erdinnern nur um 0,1° erhöht wird, also nur um einen sehr untergeordneten Betrag.

*) Die Entfernung Sonne—Erde zur Zeit des Perihels beträgt 0,983 und zur Zeit des Aphels 1,017, wenn die mittlere Entfernung beider Gestirne gleich 1 gesetzt wird. Die zur Zeit der Sonnenferne (A) und Sonnennähe (P) zugeführten Energiemengen verhalten sich wie:

$$A : P = (1{,}017)^2 : (0{,}983)^2 = 1{,}034 : 0{,}967.$$

Im Perihel gelangt etwa $^1/_{15}$ mehr an Strahlungsenergie zur Erde, als im Aphel.

**) In chemische Energie wird die Lichtenergie umgesetzt bei der Bildung neuer organischer Substanz aus den Elementen der Kohlensäure und des Wassers in Gegenwart von Chlorophyll.

der Sonnenstrahlung absorbierend wirken. Mit dem Verschwinden dieser Bestandteile aus der Atmosphäre würde sich die Energieverteilung im Sonnenspektrum immer mehr dem durch die gestrichelte Linie angedeuteten Zustande nähern.

Verfolgt man die Energieverteilung im Spektrum noch über die in der Figur angenommene Grenze von 2,7 μ hinaus, so findet man zwischen breiten Absorptionsbändern noch weitere an Intensität aber fortgesetzt abnehmende Energieäußerungen bis zu 18 μ. Vermutlich enthält die Sonnenstrahlung auch noch Wellenlängen über diese Grenze hinaus, sie werden aber wohl von der Atmosphäre völlig ausgelöscht.

Auch der sichtbare Teil des Sonnenspektrums weist Minima der Intensität auf. Als Beispiel heben wir nur die Linie B hervor, die dem Sauerstoffgehalte der Luft ihr Dasein verdankt*).

Fassen wir die bisherigen Ergebnisse zusammen, so müssen wir dem Wasserdampfe und der Kohlensäure, in vermindertem Grade auch dem Sauerstoff, absorbierende Wirkung auf bestimmte Strahlungsarten zuschreiben. Insbesondere sind es die langwelligen Strahlen, welche der Absorption unterliegen. Die Atmosphäre übt eine auswählende „selektive" Absorption.

Ganz anders verhält es sich bei der diffusen Reflexion. Dieser Vorgang schwächt alle Strahlenarten ohne Ausnahme, allerdings in verschiedenem Grade. Die Erklärung für die Schwächung strahlender Energie beim Durchdringen einer Atmosphäre hat J. W. Strutt, der spätere Lord Rayleigh**) gegeben. Fällt ein Strahl auf ein Teilchen, welches kleiner ist als die Wellenlänge der Strahlung, so wird das Teilchen selbst zu Schwingungen angeregt und Ausgangspunkt sekundärer Strahlung. Diesen Vorgang nennt man die diffuse Reflexion; dieselbe ist der vierten Potenz der Wellenlänge der im Strahle fortschreitenden Energie umgekehrt proportional.

Diese Theorie fand durch die Beobachtungen ihre volle Bestätigung. Die diffuse Reflexion schwächt von den durchgehenden Strahlen die violetten und blauen am meisten, die roten und ultraroten am wenigsten. Es ist daher die diffuse Reflexion die Ursache der allgemeinen Tageshelle, die auch jene Räume erleuchtet, welche von den Sonnenstrahlen nicht direkt betroffen werden. Auch die blaue Farbe des Himmels, sowie das intensive Rot der beim Auf- und Untergange tiefstehenden Sonne erklären sich aus der diffusen Reflexion der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre. Eingehendere Behandlung werden diese Fragen im Kapitel I des Abschnittes D dieses Werkes finden.

Sowohl die absorbierende, wie die zerstreuende Wirkung wächst natürlich mit der Weglänge, welche die Strahlung durch die Atmosphäre zurücklegt. Bezeichnet J die Strahlungsintensität, dJ deren Abnahme auf der Wegstrecke ds, ρ die Dichte der Luft und a eine Konstante, so ist:

$$dJ = -J a \rho \, ds.$$

Weiter wollen wir von der Krümmung der Erde absehen und uns die Atmosphäre in horizontalen Schichten angeordnet denken. Die Strahlung bewege sich geradlinig

*) Man hat natürlich streng zu unterscheiden zwischen denjenigen Linien im Spektrum, welche erst beim Passieren der Atmosphäre entstehen und solchen, welche der Sonnenstrahlung an sich eigentümlich sind, also bereits an der äußersten Grenze der Lufthülle unseres Planeten vorhanden sein müssen. Der tellurische Ursprung der Absorptionslinien ist jedoch leicht nachzuweisen, völlig exakt durch die von Cornu angegebene, aus dem Dopplerschen Prinzipe abgeleitete Methode. Näheres wird im nächsten Abschnitt D dieses Werkes mitgeteilt.

von der Sonne, deren Zenitdistanz z sei, zur Erdoberfläche. Ein Wegelement in vertikaler Richtung sei mit dl bezeichnet; dann ist ds = dl sec z. Mit Hilfe der barometrischen Höhenformel db = ρ dl führen wir noch den Barometerstand ein und erhalten:

$$dJ = -J a\, db \sec z$$
$$J = J_0 e^{-ab \sec z},$$

wenn J_0 die Strahlungsintensität an der Grenze der Atmosphäre bedeutet, wo h = 0 ist.

Setzt man ferner $e^{-ab} = q$, so ergibt sich:

$$J = J_0 q^{\sec z}.$$

q heißt auf die Dicke der ganzen Atmosphäre bezogen, der Transmissionskoeffizient. Setzt man die Höhe der Atmosphäre in vertikaler Richtung gleich 1 und drückt den von den Strahlen in schiefer Richtung zurückgelegten Weg s in dieser Einheit aus, so ist:

$$J = J_0 q^s.$$

Für die Weglängen s der Strahlen von der Grenze der Atmosphäre bis zum Meeresniveau hat Bemporad[12]) folgende Werte berechnet:

Zenitdistanz	s	Zenitdistanz	s
0°	1,000	50°	1,553
10°	1,015	60°	1,995
20°	1,064	70°	2,904
30°	1,154	80°	5,600
40°	1,305	89°	26,960

Diese Zahlen sind natürlich nur näherungsweise richtig, geben aber eine gute Vorstellung über die verschiedenen Weglängen eines Strahles durch die Atmosphäre bei verschiedenen Zenitdistanzen der Sonne.

Betrachten wir nun die letztgenannte Formel etwas näher. Zunächst ist uns nur durch die eben mitgeteilte Tabelle die ungefähre Größe des Exponenten s bekannt. Durch Messung können wir noch zu jedem s das zugehörige J, das heißt die Größe der Strahlungsenergie an der Erdoberfläche finden. Solche Messungen werden ermöglicht durch sogenannte Aktinometer, von denen wir nur das historisch interessante Pouilletsche Pyrheliometer, das Viollesche und das vorzüglich bewährte Angströmsche Aktinometer anführen. Auf eine Beschreibung der Apparate und Beobachtungsmethoden darf in Rücksicht auf die eingehendere Behandlung dieses Themas im nächsten Abschnitte dieses Werkes verzichtet werden. Die aktinometrischen Messungen liefern uns den Gesamtbetrag*) an Wärmeenergie, den wir der Sonnenstrahlung verdanken, ohne Rücksicht auf die komplexe Natur der Strahlung.

Wenn wir nun einmal eine Intensitätsmessung der Sonnenstrahlung bei einer Zenitdistanz, welche der Weglänge s_1 entspricht, vornehmen und als Ergebnis die Größe J_1 ermitteln, ein zweites Mal für die Weglänge s_2 die zugehörige Größe J_2 beobachten, dann erhalten wir aus den beiden Beziehungen:

$$J_1 = J_0 q^{s_1} \text{ und } J_2 = J_0 q^{s_2}$$

den Wert für den Transmissionskoeffizienten der Gesamtstrahlung:

$$\log q = \frac{\log J_1 - \log J_2}{s_1 - s_2}$$

*) Hierbei ist allerdings die Voraussetzung gemacht, daß es möglich sei, jede in der Sonnenstrahlung vorkommende Strahlungsenergie in Wärme umzusetzen vermittels eines absolut schwarzen Körpers. Einen solchen Körper kennen wir jedoch nicht; Ruß und Platinschwarz besitzen die erforderlichen Eigenschaften zwar in hohem Maße, immerhin geht noch ein merklicher Teil der zugeführten Strahlung durch Reflexion verloren.

Ist nun aber q bekannt, so kann man leicht auch J_0, das heißt den Betrag der Sonnenstrahlung (pro Quadratzentimeter und Minute) an der Grenze unserer Atmosphäre berechnen. Diese Größe nennt man die Solarkonstante.

Die ersten Berechnungen dieses Fundamentalwertes des terrestrischen Klimas waren noch mit mancherlei Fehlern behaftet, die nicht nur aus der Unvollkommenheit der aktinometrischen Methoden, sondern auch aus der nicht genügenden Berücksichtigung der wahren Natur der Sonnenstrahlung herrührten. Erst Langley[13]) gelang es, mit Hilfe seines Bolometers*) das Problem allgemein zu erfassen und nicht nur die Intensität der Gesamtstrahlung, sondern auch deren Qualität zu ermitteln. Die Messungen nach der Langleyschen Methode wurden insbesondere von Abbot und Fowle[14]) mit äußerster Präzision fortgesetzt. Das Mittel aus 682 Bestimmungen, die hauptsächlich während der Jahre 1905 und 1912 durchgeführt wurden, liefern als mittleren Wert der Solarkonstante der Strahlung 1,929 Kal. pro qcm und min. Den genannten Forschern gelang es auch, eine gesetzmäßige Variation der Sonnenstrahlung festzustellen in dem Sinne, daß, wenn die Sonnenfleckenzahl groß ist, auch die Sonnenausstrahlung groß ist, und umgekehrt.

Legen wir zum Zwecke von Überschlagsberechnungen den Wert der Solarkonstanten zu 2 Gramm-Kalorien fest, so erhält man als Energiezufuhr pro Tag und 1 Quadratzentimeter an der Grenze unserer Atmosphäre im Durchschnitt 1440 Kalorien. Da wir den mittleren Transmissionskoeffizienten q = 0,6 annehmen dürfen, so würden bei zenitalem Sonnenstande nur 60 % der Strahlung hindurch gelassen, 40 % zerstreut und absorbiert. Dabei ist die Schwächung durch Absorption gleich 0,58 zu setzen, wenn die durch Diffusion gleich 1 ist.

c) Das solare Klima.

Wenn man kurzweg von Strahlungsintensität spricht, so ist hierbei immer senkrechtes Auffallen der Strahlung auf die Flächeneinheit vorausgesetzt. Wird eine ebene Fläche (Fig. 75) aber unter einem spitzen Winkel h von den Sonnenstrahlen getroffen, so ist der Effekt der Strahlung geringer, und zwar aus folgenden Gründen.

1. Der Querschnitt des die *Fläche* treffenden Strahlenbündels ist kleiner als bei senkrechtem Einfall, und zwar steht der Querschnitt F zu demjenigen F' des senkrecht einfallenden Bündels in der Beziehung $F = F' \sin h$**).

---

*) Das Bolometer wurde von Svanberger 1851 erfunden und von Langley 1881 wesentlich verbessert. Das Instrument besteht aus einer Wheatstoneschen Brücke, in deren beide Zweige je etwa 20, nur 0,0025 mm dicke Streifen aus Stahl, Platin, Palladium usw. eingeschaltet sind. Beide Streifensysteme sind derart in einem Hohlzylinder eingeschlossen, daß nur das eine von der Strahlung getroffen werden kann. Geschieht dies, so ändert sich die Temperatur und damit der Leitungswiderstand des bestrahlten Streifens, wodurch ein Ausschlag des in die Brücke eingeschalteten Galvanometers hervorgerufen wird. Aus der Größe des Ausschlages schließt man auf die Intensität der stattgehabten Erwärmung. Das Instrument gestattet Temperaturänderungen von 0,0001° nachzuweisen. Eine genauere Beschreibung des in neuester Zeit wesentlich verbesserten Bolometers ist im folgenden Abschnitte D dieses Werkes gegeben.

**) Späteren Darlegungen vorgreifend, wollen wir schon hier erwähnen, daß die Lage eines Geländes gegenüber der Strahlenrichtung zur Zeit der stärksten Insolation einen hochwichtigen Bestimmungsfaktor des örtlichen Klimas bildet. Man spricht in diesem Zusammenhange von den Einflüssen der Exposition.

2. Von den die Fläche treffenden Strahlen wird im allgemeinen ein um so größerer Bruchteil reflektiert, je schiefer die Strahlen einfallen*).

Sehen wir von Reflexionsverlusten ab, so ist die Strahlungsenergie, welche der im Meeresniveau horizontal situierten Flächeneinheit in der Zeiteinheit zugeführt wird, abhängig:

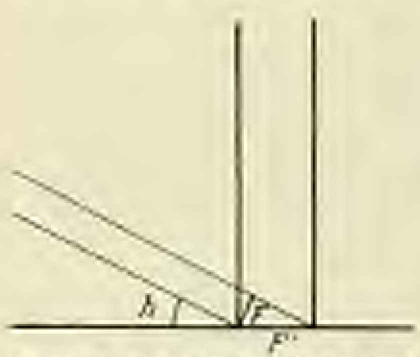


Fig. 75. Senkrecht und schief auffallende Strahlung.

1. Von der Entfernung Erde—Sonne, indem die Intensität der Sonnenstrahlung umgekehrt proportional dem Quadrate dieser Distanz oder, was das Gleiche ist, direkt proportional dem Quadrate des scheinbaren Halbmessers der Sonne ist.

2. Von dem jeweiligen Einfallswinkel der Strahlung, indem die Intensität mit dem Sinus der Sonnenhöhe wächst.

3. Von dem Transmissionskoeffizienten der Atmosphäre.

Um die mathematischen Ansätze möglichst klar und übersichtlich zu gestalten, nehmen wir den Transmissionskoeffizienten gleich 1 an, sehen also zunächst von Verlusten an Strahlungsenergie durch Absorption und Diffusion innerhalb der Atmosphäre ab. Die unendlich kleine Wärmemenge d W, welche in der unendlich kleinen Zeit dt der Flächeneinheit zugestrahlt wird, ist demnach

$$dW = C\, d^2 \sin h\, dt,$$

wenn C ein Proportionalitätsfaktor, d der scheinbare Sonnenhalbmesser und h die Sonnenhöhe ist.

Nun ist aber:

$$\sin h = \sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos t,$$

wenn φ die geographische Breite bedeutet, in welcher das bestrahlte Flächenelement sich befindet, δ die Deklination und t der Stundenwinkel der wahren Sonne ist. Dann kann man die erste Gleichung schreiben:

$$dW = Cd^2 (\sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos t)\, dt.$$

Unter der Annahme, daß die Deklination der Sonne für die Dauer eines Tages konstant ist, ergibt die Integration dieser Gleichung von $t = 0$ bis $t = t$:

$$W = Cd^2 (\sin \varphi \sin \delta \,.\, t + \cos \varphi \cos \delta \sin t).$$

Um den Wert der Konstanten C abzuleiten, betrachten wir den Fall $\delta = 0$ und $\varphi = 0$, für welchen die einfache Beziehung $W' = Cd^2$ gilt. Da die Tagesdauer 12 Stunden beträgt, so ist für eine zur Strahlung stets senkrechte Flächeneinheit

*) Die Größe des Anteiles der Strahlung, der durch Reflexion verloren geht, hängt in erster Linie von der bestrahlten Substanz ab und kann deshalb bei allgemeinen Untersuchungen nicht in Rechnung gestellt werden. Trifft die Strahlung auf eine in genügender Stärke mit Ruß belegte Ebene, so ist der Verlust durch Reflexion sehr gering, fällt hingegen die Strahlung auf eine sehr glatte Fläche, beispielsweise einen ruhenden Wasserspiegel, so nimmt der Verlust durch Reflexion recht merkliche Beträge an.

die zugeführte Wärmemenge: 12 × 60 . A = 720 A, wenn mit A die Solarkonstante bezeichnet ist. Die Bestrahlung der horizontalen Erdoberfläche ist kleiner, und zwar in dem Verhältnis, in welchem der Durchmesser eines Kreises zur halben Peripherie steht, also 2 : π. Die Größe W' wird also 2 × 720 A : π = 458,4 A und der Proportionalitätsfaktor C = (458,4 A) : d². Setzt man für A den Wert 2 und für d den für die mittlere Entfernung Erde—Sonne gültigen Wert 961 Sek., so wird C = 0,0009928. Dieser Wert in die obige Gleichung eingesetzt, gibt die Tagessumme der eingestrahlten Wärmeenergie in Gramm-Kalorien, wenn d in Sekunden ausgedrückt wird.

Die zahlenmäßige Auswertung des mathematischen Ansatzes, der zu diesem Zwecke noch vorteilhaft umgeändert werden kann, bietet keinerlei Schwierigkeiten und ist bereits von mehreren Seiten durchgeführt worden[1].

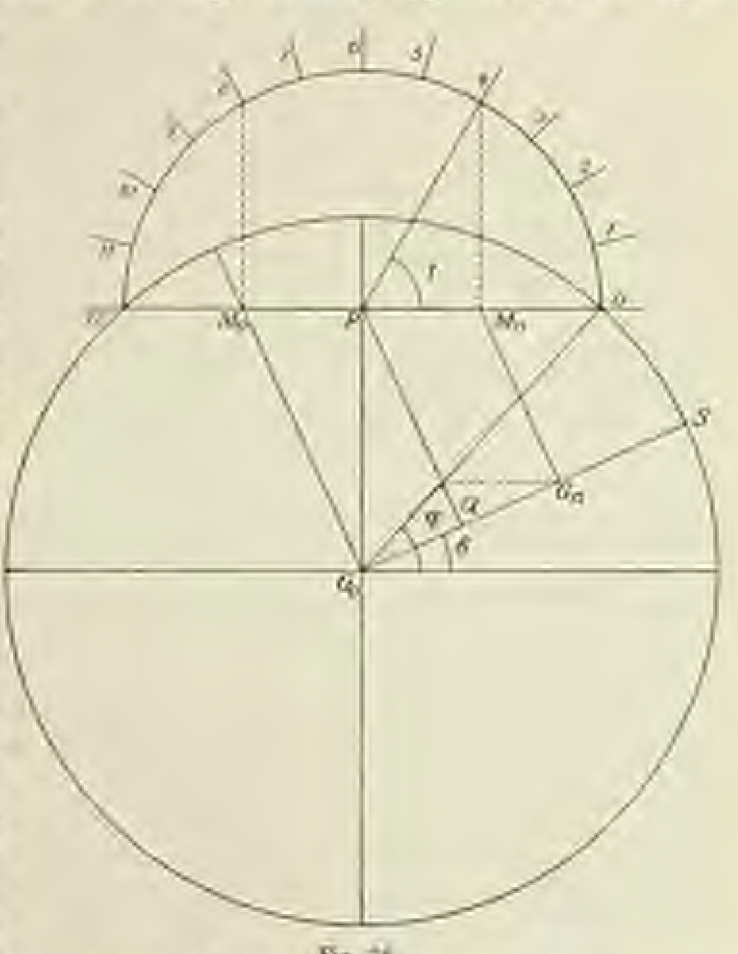


Fig. 76.
Graphische Lösung des sphärischen Cosinus-Satzes

Wir ziehen eine Behandlung des Problems durch graphische Integration der Grundgleichung $dW = Cd^2 \sin h \, dt$ und nachfolgende planimetrische Auswertung vor, obwohl auf diesem Wege natürlich nur Näherungswerte erhalten werden können. In der beistehenden Figur (Figur 76) entspricht der Winkel δ der Deklination der Sonne, der Winkel φ der geographischen Breite. Errichtet man im Punkte C_0 die Senkrechte auf den Radius $C_0 S$, so erhält man mit der Projektion des Breitenkreises (φ) einen Schnittpunkt M_0, vermittels dessen man leicht zur Festlegung des halben Tagbogens gelangt. Das Beispiel unserer Figur liefert einen halben Tagbogen von 8 Stunden oder eine Tagesdauer von 16 Stunden. Punkt M_0 ist der Auf- und Untergangszeit der Sonne zugeordnet. Von den Punkten, welche anderen Tagesstunden zugeordnet sind, fällt man nun gleichfalls Senkrechte auf $C_0 S$ und erhält hierdurch die Fußpunkte C_1, C_2, C_3 u. C_4 usw. Es ist nun leicht nachzuweisen, daß die Strecke $C_0 C_n$ dem

sin h entspricht, der sich aus der Gleichung

$$\sin h = \sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos t$$

berechnet*).

Wir können nun in beliebigem Maßstabe die Tagesstunden als Abszissen und die zugehörigen sin h als Ordinaten in einem orthogonalen Achsensystem auftragen und erhalten auf diese Weise beliebig viele Punkte einer Kurve, welche mit der Abszissenachse eine ebene Fläche umschließt. Der Inhalt dieser Fläche ist der innerhalb des Tages mit der Sonnendeklination δ zugestrahlten Wärmemenge proportional.

Allerdings berücksichtigt die eben angegebene graphische Integration der Grundgleichung nicht den Umstand, daß auch der scheinbare Sonnenhalbmesser d variabel ist. In der Regel dürfte aber der hierdurch entstehende Fehler ohne Bedeutung sein, erforderlichenfalls aber durch eine einfache Rechenoperation zu beseitigen sein.

Auf die angegebene Weise ermitteln wir Werte für die täglichen solaren Wärmemengen, die nur rein theoretisches Interesse besitzen. Die Zahlen geben nämlich diejenigen Energiemengen, welche innerhalb der Tagesdauer der horizontal angeordneten Flächeneinheit an der Grenze der Atmosphäre zugestrahlt werden.

Für die klimatischen Probleme ist aber die Kenntnis derjenigen Energiemengen von Wichtigkeit, die nach der Schwächung der Strahlung innerhalb der Atmosphäre an die Erdoberfläche gelangen. Nehmen wir als mittleren Transmissionskoeffizienten der Atmosphäre den Wert 0,6 an, so ist die an der Erdoberfläche während der unendlich kleinen Zeitdauer dt noch wirksame Wärmemenge:

$$dW' = dW\, 0{,}6^{\sec z} = dW \cdot 0{,}6^{\frac{1}{\sin h}}$$

Die Grundgleichung lautet alsdann:

$$dW' = C d^2 \sin h \cdot 0{,}6^{\frac{1}{\sin h}}\, dt.$$

Man berechnet nun vorteilhaft die den gegebenen Werten von sin h zugehörigen Beträge von $\sin h \cdot 0{,}6^{\frac{1}{\sin h}}$. Zur bequemen Verwendung trägt man die Werte in ein Axensystem ein und verbindet sie zu einer stetigen Kurve.

h	sin h	$\sin h \cdot 0{,}6^{\frac{1}{\sin h}}$	%	h	sin h	$\sin h \cdot 0{,}6^{\frac{1}{\sin h}}$	%
90,0°	1,00000	0,59921	60	28,3°	0,47368	0,16068	34
71,3°	0,94737	0,55174	58	24,9°	0,42105	0,12471	30
63,5°	0,89474	0,50479	56	21,6°	0,36842	0,09174	25
57,4°	0,84211	0,45887	54	18,4°	0,31579	0,06237	20
52,1°	0,78947	0,41298	52	15,3°	0,26316	0,03738	14
47,5°	0,73684	0,36774	50	12,2°	0,21053	0,01847	9
43,2°	0,68421	0,32568	47	9,1°	0,15789	0,00647	4
39,2°	0,63158	0,28068	44	6,0°	0,10526	0,00078	1
35,4°	0,57895	0,23890	41	3,0°	0,05263	0,00000	0
31,8°	0,52632	0,19669	38	0,0°	0,00000	0,00000	–

Die letzte Spalte der Tabelle gibt für die zugehörige Sonnenhöhe den Prozentteil der Strahlung, der nach dem Passieren der Atmosphäre noch an der Erdober-

*) Es ist nämlich $PM_1 = \cos \varphi \cos t$, wenn der Radius des Kreises $C_0 S = 1$ gesetzt wird. Ferner ist $QC_n = PM_1 \cdot \cos \delta = \cos \varphi \cos \delta \cos t$ und $QC_0 = \sin \varphi \sin \delta$; folglich: $C_0 C_n = \sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos t = \sin h$.

fläche nachweisbar ist. Man sieht, daß bei niedrigen Sonnenständen nur sehr geringe Beträge die Atmosphäre durchsetzen.

Bevor wir nun zu allgemeinen Betrachtungen über die Verteilung der solaren Wärmemengen auf der Erdoberfläche übergehen, soll noch ein konkretes Beispiel angeführt sein. Für die Breite von 40° Nord und die Sonnendeklination 20° Nord soll die an dem betreffenden Tage zugeführte Wärmemenge ermittelt werden, und zwar zunächst für den idealen Fall eines Transmissionskoeffizienten 1,0 und dann für den der Wirklichkeit viel näher kommenden Fall eines Transmissionskoeffizienten 0,6 (Fig. 77).

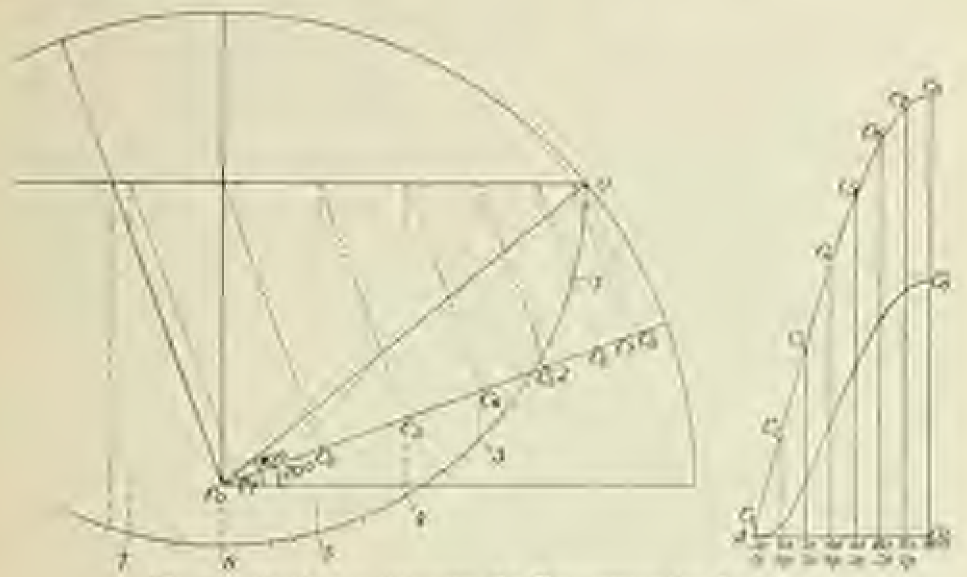


Fig. 77. Graphische Ableitung der Tagessumme der Insolation.

Die graphischen Darstellungen bedürfen keines näheren Kommentars. Die durch die Kurve $A\,C_8$ und die Strecken $C_8\,C_0$ und $C_0\,A$ begrenzte Fläche ist proportional der halben Tagessumme der solaren Wärmeeinstrahlung unter Annahme eines Transmissionskoeffizienten 1,0 und die durch die Kurve $A\,C'_8$ und die Strecken $C'_8\,C_0$ und $C_0\,A$ begrenzte Fläche ist proportional der halben Tagessumme der solaren Wärmeeinstrahlung unter Zugrundelegung des Transmissionskoeffizienten 0,6. Man kann nun für ausgewählte Werte der geographischen Breite und der Sonnendeklination eine Reihe solcher Darstellungen ausführen und die zugehörigen Tagessummen der solaren Wärmeeinstrahlung durch planimetrische Auswertung ermitteln. Führt man diese Arbeit für alle Breitenkreise von 10° zu 10° und für 12 äquidistante Epochen des Jahres, die jeweils dem ersten Tage des Monats*) entsprechen würden, aus, so erhält man angenähert die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerte**) nach Angot[16]. Diejenige Wärmemenge, welche bei Vernachlässigung der atmosphärischen Absorption (Transmissionskoeffizient = 1) und bei Annahme mittleren Sonnenabstandes (scheinbarer Sonnenhalbmesser d = 961'') am Tage der

*) Die Monate sind dabei als Perioden gleicher Länge angenommen.

**) Die Angotschen Werte müssen trotz mancher, in vieler Hinsicht sehr hervorragender Arbeiten, als die Standardwerte bezeichnet werden.

Äquinoktien (Deklination der Sonne $\delta = 0°$) auf die Flächeneinheit des Äquators fällt, ist mit 1000 bezeichnet.

Nord	0	30	60	90	120	150
90°	(—) —	(—) —	(—) —	(263) 1	(635) 127	(1156) 302
80°	(—) —	(—) —	(31) 0	(335) 28	(828) 164	(1139) 315
70°	(—) —	(23) 0	(187) 12	(464) 103	(820) 253	(1096) 379
60°	(62) 0	(151) 9	(353) 69	(626) 196	(892) 341	(1069) 439
50°	(206) 24	(319) 59	(522) 152	(752) 288	(968) 418	(1081) 494
40°	(368) 88	(467) 139	(657) 245	(854) 371	(1014) 473	(1096) 528
30°	(522) 176	(627) 233	(783) 334	(934) 436	(1040) 508	(1099) 538
20°	(688) 272	(767) 326	(886) 410	(984) 480	(1037) 515	(1062) 523
10°	(826) 367	(887) 410	(962) 467	(1005) 501	(1006) 500	(988) 485
0°	(952) 450	(984) 478	(1010) 502	(995) 496	(946) 461	(899) 426
10°	(1054) 515	(1059) 522	(1027) 512	(956) 467	(861) 401	(787) 350
20°	(1121) 558	(1094) 544	(1014) 497	(887) 415	(751) 324	(657) 262
30°	(1167) 576	(1104) 540	(970) 457	(792) 343	(622) 237	(511) 172
40°	(1184) 569	(1086) 510	(898) 394	(674) 258	(477) 146	(358) 88
50°	(1178) 535	(1041) 455	(799) 313	(535) 167	(322) 67	(206) 26
60°	(1162) 480	(978) 381	(678) 220	(381) 82	(168) 13	(63) 0
70°	(1183) 409	(918) 291	(539) 124	(218) 18	(35) 0	(—) —
80°	(1250) 357	(940) 204	(400) 42	(54) 0	(—) —	(—) —
90°	(1269) 343	(955) 169	(376) 5	(—) —	(—) —	(—) —
Süd						

Nord	180	210	240	270	300	330
90°	(1187) 321	(1026) 173	(436) 19	(—) —	(—) —	(—) —
80°	(1169) 334	(913) 203	(438) 53	(98) 0	(—) —	(—) —
70°	(1116) 383	(857) 284	(560) 136	(252) 26	(49) 0	(—) —
60°	(1096) 448	(937) 363	(687) 230	(415) 96	(193) 18	(56) 0
50°	(1102) 500	(994) 436	(799) 319	(568) 183	(354) 77	(222) 29
40°	(1107) 532	(1036) 486	(889) 395	(701) 274	(512) 161	(389) 95
30°	(1091) 539	(1047) 512	(953) 452	(814) 357	(660) 255	(547) 185
20°	(1050) 522	(1034) 514	(990) 486	(903) 425	(790) 344	(703) 280
10°	(962) 482	(993) 492	(994) 497	(965) 475	(900) 422	(837) 373
0°	(880) 420	(925) 447	(973) 488	(998) 497	(984) 480	(955) 453
10°	(776) 341	(833) 385	(922) 446	(1000) 497	(1040) 518	(1048) 515
20°	(644) 254	(717) 303	(842) 387	(972) 472	(1067) 530	(1114) 554
30°	(459) 164	(583) 215	(738) 311	(915) 424	(1064) 517	(1152) 568
40°	(344) 82	(437) 136	(613) 224	(830) 355	(1032) 478	(1163) 557
50°	(193) 23	(283) 62	(470) 124	(720) 270	(973) 417	(1150) 520
60°	(58) 0	(134) 7	(315) 57	(589) 177	(893) 336	(1125) 461
70°	(—) —	(15) 0	(166) 8	(441) 87	(809) 250	(1138) 386
80°	(—) —	(—) —	(15) 0	(285) 20	(796) 150	(1183) 327
90°	(—) —	(—) —	(—) —	(201) 0	(809) 108	(1211) 310
Süd						

Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich auf den Transmissionskoeffizienten 1,0, die frei stehenden auf den Koeffizienten 0,6, der die tatsächlichen Verhältnisse am besten wiedergibt. Dieses für das solare Klima der Erde grundlegende Material hat L. Weickmann[17]) zu einer überaus klaren isoplethen Darstellung

der Wärmestrahlung benutzt. Die Diagramme (Fig. 78 u. 79) geben auf alle Fragen Antwort, welche auf das solare Klima unseres Planeten Bezug haben.

(Transmissionskoeffizient 1,0.)

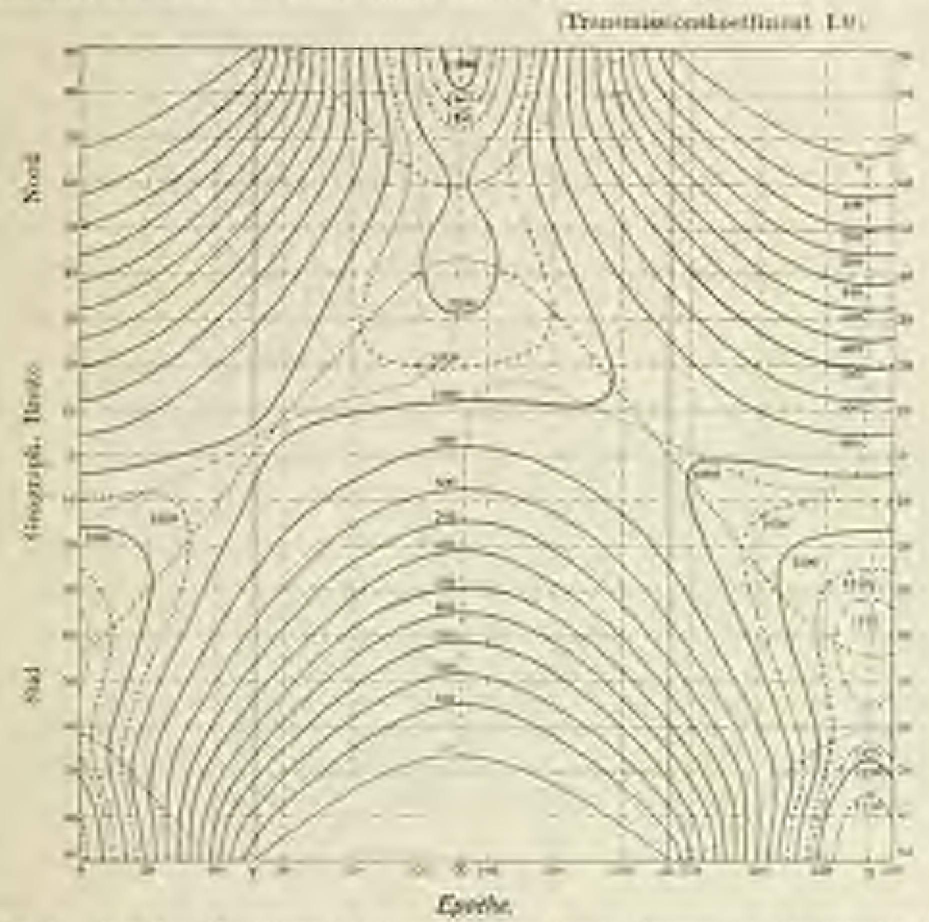


Fig. 78. Isoplethen-Darstellung der Wärmestrahlung für den Transmissionskoeffizienten 1,0.

Zunächst fällt die Tatsache ins Auge, daß die Hälften der Abbildungen zu beiden Seiten der Vertikalachsen (Winkelwert 180°) nicht symmetrisch zueinander sind. Es ist dies eine Folge der Exzentrizität der Erdbahn, der zufolge bei Erdnähe höhere Werte der Strahlungsintensitäten sich ergeben müssen als bei Erdferne. Da nun das Perihel in den Sommer und das Aphel in den Winter der südlichen Erd-Hemisphäre fällt, so ergibt sich, daß das solare Klima der Süd-Halbkugel extremer sein muß, als das der nördlichen. Diese Tatsache kommt in den Isoplethendiagrammen deutlich zum Ausdruck.

Zur Beantwortung wichtiger Fragen über das Verhalten der Maxima und Minima dienen die den Diagrammen eingezeichneten Extremkurven. Dabei zeigen sich zwei Kurvenzüge; einer, welcher angibt, auf welcher Breite sich für jeden Tag des Jahres das Maximum oder Minimum der Wärmestrahlung einstellt, ein zweiter, welcher den Tag bezeichnet, an welchem ein bestimmter Parallelkreis sein Einstrahlungsmaximum bzw. Minimum im ganzen Jahre erhält. Die Antwort auf die erste Fragestellung ist aus den Diagrammen ohne jede Schwierigkeit zu entnehmen, hingegen bedarf die Bedeutung der Extremkurven für den zweiten Fall näherer Erläuterung.

In jeder Hemisphäre sind drei Typen des jährlichen Wärmeganges zu unterscheiden. In den polarenliegenden äquatorwärts bis zu den Polarkreisen tritt zur Zeit der Sol-

(Transmissionskoeffizient 0,6).

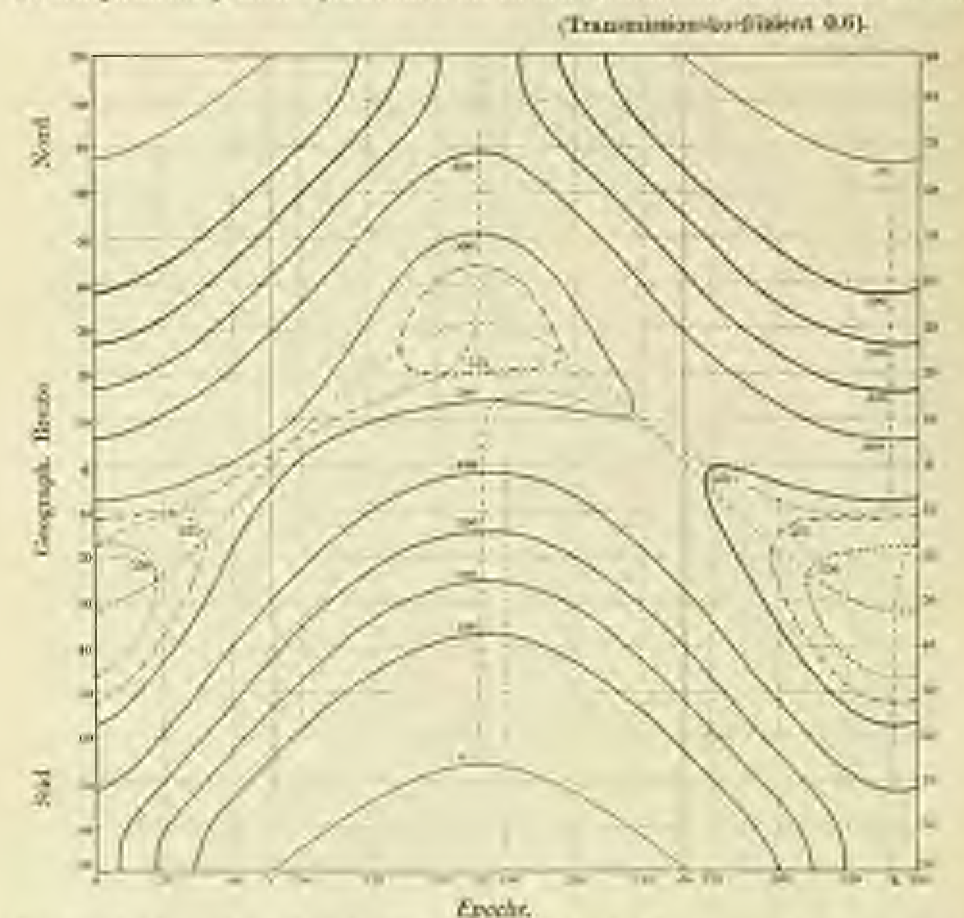


Fig. 79. Isoplethare Darstellung der Wärmestrahlung für den Transmissionskoeffizienten 0,6.

stitien je ein Maximum auf. Von da an durchsetzt jeder Breitenkreis auch noch die Kurve der jährlichen Minima; der jährliche Wärmegang hat ein Maximum und ein Minimum. Diese Form besteht so lange, bis die Kurve der Minima von dem Breitenkreise berührt wird, was unter Zugrundelegung des Transmissionskoeffizienten 0,6 unter 17° 40′ Nord- und 13° 10′ Südbreite erfolgt. Innerhalb dieser Breiten wird die Kurve der Minima von allen Breitenkreisen in drei Punkten geschnitten, deren mittlerer den Charakter eines sekundären Maximums annimmt. Außerdem wird auch noch die Kurve der Maxima in einem Punkte geschnitten, so daß also der dadurch bedingte „äquatoriale" Typus des jährlichen Wärmeganges charakterisiert ist durch zwei Maxima und zwei Minima.

Wir haben bisher nur die solaren Wärmemengen pro Tag in Betracht gezogen. Will man Wärmemengen für größere Zeitabschnitte erhalten, so führt wieder ein graphisches Verfahren zum Ziel. Man trägt die Werte der Tagesmengen als Ordinaten über einer Abszissenaxe auf, längs welcher die zugehörigen Zeit- und Sonnendeklinationswerte fixiert sind. Die Endpunkte der Ordinaten bestimmen eine Kurve, welche mit dem Axensystem eine Fläche begrenzt, deren Inhalt der Jahressumme

der Sonnenstrahlung proportional ist. Analog ergeben sich Flächen für andere Zeitabschnitte, deren Auswertung auf planimetrischem Wege erfolgt.

Unter Annahme des Transmissionskoeffizienten 0,6 berechnete Angot[16]) für die einzelnen Monate und das Jahr folgende Wärmesummen. Als Einheit diente der sogenannte mittlere Äquatortag, das heißt jene Wärmemenge, welche der Äquator bei mittlerer Sonnenferne und der Deklination 0° erhält. Der Äquatortag ist das Tausendfache jener Einheit, welche der obenstehenden Tabelle Angots zugrunde gelegt ist und in Kalorien = 458,4 × Solarkonstante oder wenn diese gleich 2 gesetzt wird = 916,8 Gramm-Kalorien:

Breite	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.	Jahr
90° N	—	—	—	1,4	8,7	9,9	7,9	2,4	0,1	—	—	—	28,4
80°	0,0	0,0	0,2	2,7	7,5	10,3	5,5	3,8	0,5	0,0	0,0	0,0	33,5
60°	0,1	2,0	5,9	8,2	12,0	13,8	12,6	9,2	4,9	1,5	0,2	0,0	67,4
40°	4,3	6,7	9,4	12,8	15,5	16,2	15,6	13,5	10,2	6,6	3,8	2,7	115,2
20°	9,0	11,2	13,6	15,2	15,8	15,9	15,8	15,3	14,0	11,7	9,4	8,2	155,1
Äqu.	14,0	14,9	15,3	14,6	13,5	12,8	13,1	14,2	15,0	15,0	14,2	13,6	170,2
20° S	16,8	15,9	13,9	11,2	8,8	7,7	8,3	10,5	13,1	15,3	16,6	17,0	155,1
40°	16,6	13,9	9,9	6,0	3,4	2,4	3,0	5,2	8,8	12,8	15,9	17,3	115,2
60°	13,4	9,2	4,4	1,3	0,1	0,0	0,1	0,9	3,4	7,8	12,3	14,6	67,4
80°	8,3	3,5	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	2,3	7,4	11,0	33,5
90°	5,3	7,1	0,0	—	—	—	—	—	—	1,0	6,5	10,5	28,4

Trotz der Unterschiede der Intensität der Bestrahlung in den gleichen Jahreszeiten, erhalten beide Hemisphären in gleichen Breiten gleiche jährliche Wärmemengen. Im Sommer der südlichen Hemisphäre ist zwar die Strahlungsintensität wegen der größeren Nähe der Sonne stärker, aber die Sonne verweilt auch um 8 Tage weniger lang auf der Südseite des Äquators als auf der Nordseite, da sich die Erde in der Sonnennähe rascher in ihrer Bahn bewegt als in der Sonnenferne.

d) Aktinometrische Beobachtungsergebnisse. Strahlung des Himmels, Wärmeausstrahlung.

Die Daten, welche das solare Klima irgend eines Ortes charakterisieren, sind das Rechnungsergebnis idealer Voraussetzungen, die in Wirklichkeit niemals zutreffen. Der Transmissionskoeffizient der Atmosphäre, der in allen Ableitungen als eine Konstante auftritt, ist in Wirklichkeit andauernd zeitlichen und örtlichen Variationen unterworfen, so daß die aktinometrischen Beobachtungsdaten in wesentlichen Zügen von den errechneten Verhältnissen abweichen.

Die Kurve AC_s der Figur 77 würde den täglichen Verlauf der Sonnenstrahlung (bei der Deklination 0) von Sonnenaufgang bis Mittag darstellen, wenn der Transmissionskoeffizient 0,6 konstant bliebe. Für die Zeit von Mittag bis Abend würde sich der gleiche Kurvenzug in symmetrischer Anordnung ergeben. Betrachtet man jedoch eine experimentell gewonnene Aufzeichnung der Insolations-Intensitäten, so finden sich wesentlich modifizierte Verhältnisse. Wir wollen zunächst von den Unterbrechungen in der Registrierung absehen, welche durch Auftreten von Bewölkung bedingt sind, und nur die Beobachtungsergebnisse ganz klarer Tage berücksichtigen. Die Sonnenstrahlung erreicht an solchen Tagen ihr Maximum

bereits vor Mittag, erfährt dann eine merkliche Schwächung ihrer Intensität, um kurz nach Mittag zu einem zweiten, meist etwas schwächeren Maximum anzusteigen. Neben dieser für den täglichen Gang der Insolation typischen Variation finden sich noch zahlreiche kleinere Schwankungen, die von einer fortwährenden Änderung der Diathermanie der Atmosphäre Zeugnis geben. Sowohl die mittägige Depression wie die Unruhe der Intensitätskurven sind am bedeutendsten im Sommer und an tiefer gelegenen Orten, gegen Herbst und Winter sowie an hoch gelegenen Orten rücken die beiden Maxima immer näher zusammen, um gelegentlich zu einem einzigen zu verschmelzen und auch die kleineren Schwankungen verlieren an Frequenz und Größe der Amplitude.

Die Ursachen der eben besprochenen Erscheinungen müssen wir teilweise in dem wechselnden Staubgehalte der Luft, insbesondere der unteren Schichten, zum Teil aber auch in unsichtbaren Kondensationsvorgängen in den höheren Atmosphärenschichten suchen. Daß der Wasserdampf für die Schwächung der Insolation von ausschlaggebendem Einfluß ist, beweist der Umstand, daß die größten Strahlungsintensitäten in hohen Breiten an klaren Wintertagen gemessen wurden, an denen die Luft ungewöhnlich trocken war.

Über den jährlichen Gang der Intensität der Sonnenstrahlung besitzen wir nur wenig Beobachtungsmaterial. Als gesicherte Ergebnisse führt v. Hann auf[1]: „Der April hat die stärkste Sonnenstrahlung, Dezember die kleinste, ein zweites Maximum macht sich meist im September bemerkbar. Der jährliche Gang der Insolation ist ein komplexes Phänomen, bedingt durch die Sonnenhöhe und die Durchlässigkeit der Luft für die Sonnenstrahlung. Es ist offenbar der größere Wasserdampfgehalt der Luft im Sommer, welcher die Intensität der Sonnenstrahlung vermindert."

Weiteres Eingehen auf die hierher gehörigen Fragen können wir uns an dieser Stelle versagen, da sie im nächsten Kapitel dieses Bandes Berücksichtigung finden werden. Für die klimatischen Probleme bedürfen die aktinometrischen Messungsresultate überdies noch in vielen Fällen einer Reduktion. Wie wir später sehen werden, ist es insbesondere die dem Erdboden zugeführte Wärmemenge, welche für die Gestaltung des Klimas in Betracht kommt, eine Größe, die aus den aktinometrischen Messungsergebnissen erst berechnet werden muß. Aber auch nach dieser Reduktion auf den horizontalen Erdboden besitzen wir noch nicht die für das Klima grundlegenden Werte der Insolation. Die dem Erdboden innerhalb eines bestimmten Zeitabschnittes zugeführten Wärmemengen sind noch in hohem Grade abhängig von der herrschenden Bewölkung. Leider besitzen wir nach dieser Richtung bis heute nur sehr geringe Kenntnisse. Im Durchschnitte kann ausgesprochen werden, daß durch den Einfluß der Bewölkung in Mitteleuropa etwa 50 Prozent der bei wolkenlosem Himmel möglichen Einstrahlung verloren gehen.

Wenn wir von einem Transmissionskoeffizienten 0,6 sprechen, so sagen wir damit aus, daß die Strahlung, die auf dem kürzesten Wege von der Grenze der Atmosphäre nach der Meeresoberfläche vordringt, einen Verlust auf diesem Wege erleidet, indem 40 Prozent der an der Grenze der Atmosphäre anlangenden Sonnenstrahlung innerhalb derselben stecken bleiben. Der Verlust erklärt sich durch die Vorgänge der Absorption und Diffusion, dank welcher unsere Lufthülle selbst zu einem licht- und wärmespendenden Medium wird. Man kann also nur in einem gewissen Sinne

von einem Verluste sprechen, denn ein großer Teil der von der irdischen Atmosphäre absorbierten und zerstreuten Sonnenstrahlung kommt uns wieder zugute. Wir erhalten durch einen Transformationsvorgang in der Lufthülle unseres Planeten eine weitere, allerdings nur sekundäre Energiequelle, und zwar für jede Art von Strahlung, welche uns auch die direkte Sonnenstrahlung vermittelt. Bei aktinometrischen Messungen kommt aber die diffuse Strahlung nicht zur Wirkung.

Auch in Hinsicht auf die diffuse Strahlung des Himmels wollen wir uns nur auf die allerwichtigsten Forschungsergebnisse beschränken, wie sie insbesondere in der bedeutenden Arbeit von L. V. King[18]) niedergelegt sind. „Die totale Strahlung des Himmels beläuft sich hiernach, auf die Erdoberfläche berechnet, auf etwa 8 % der normalen Sonnenstrahlung, welche die Erde erreicht. Da sie nahezu konstant für alle Zenitdistanzen der Sonne ist, wird sie von größter Wichtigkeit als Wärmequelle bei niedrigen Sonnenständen." Trabert[19]) hat aus der täglichen Temperaturschwankung bei völlig bedecktem Himmel berechnet, daß die Strahlung des Himmels in unseren Breiten etwa 40 % der ungestörten Wärmestrahlung der Sonne beträgt*).

Wir sind nun soweit gelangt, die Wirkung der Sonnenstrahlung, und zwar sowohl in dem uns direkt, wie auch in dem uns indirekt zukommenden Betrage, zu erkennen. Allerdings sind wir noch weit entfernt, die fraglichen Probleme streng zahlenmäßig zu erfassen, wir müssen uns vielmehr zumeist mit ersten rohen Annäherungen an die tatsächlichen Verhältnisse begnügen. Zunächst sieht man, daß kleine Transmissionskoeffizienten bei weitem nicht so ungünstig wirken, wie es den Anschein hat. Dies hat insbesondere Emden[20]) in neuester Zeit klar nachgewiesen. Je kräftiger die Atmosphäre absorbiert, um so stärker emittiert sie auch und desto mehr kommt auf diesem Umwege den höheren Breiten im Winter zu. Dabei kommt noch die durch die Zirkulation der Atmosphäre bedingte starke Durchmischung der Luftmassen in Betracht, indem die in äquatorialen Gebieten mit großen Energiemengen beladenen strahlungsfähigen Luftmassen in die höheren Breiten gebracht werden, woselbst sie emittierend wirken.

Unter dem Einflusse der Sonnenstrahlung wird die Atmosphäre und insbesondere die Erdoberfläche erwärmt, wodurch unser Planet zu einer Energiequelle für den kalten Weltenraum wird. Auch ohne Zuhilfenahme von Instrumenten ist ja in klaren Nächten ein starker Wärmeverlust durch Ausstrahlung bemerklich. Da unser Planet immer höhere Temperaturen aufweist, als sie der Weltraum besitzt, so findet eine dauernde Emission statt; untertags tritt deren Wirkung jedoch gegen die Sonneneinstrahlung zurück.

Nach dem Stefanschen Gesetze ist die Größe der Ausstrahlung der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional; der Proportionalitätsfaktor ist $0{,}768 \cdot 10^{-10}$. Hieraus ergibt sich, daß die Wärmeausstrahlung um so intensiver erfolgt, je höher temperiert der Strahler ist. Die Geschwindigkeit, mit welcher Oberflächen unter dem Einflusse der Ausstrahlung er-

*) Von den Messungen der Strahlung unserer Atmosphäre wollen wir nur diejenigen vermittels eines Angströmschen Aktinometers erwähnen. Das Prinzip ist folgendes. Nach dem Stefanschen Gesetze ist die Ausstrahlung eines geschwärzten Quadratzentimeters von 15° C im Verlaufe einer Minute $0{,}768 \cdot 10^{-10} \cdot 288^4 = 0{,}53$ Gramm-Kalorien. Die Ausstrahlung wäre also rund 0,5 Kal., wenn es eine Gegenstrahlung der Atmosphäre nicht gäbe.

Mißt man nun bei Nacht die tatsächliche Ausstrahlung eines geschwärzten Aktinometers, so erhält man viel geringere Werte. Die Differenz ist die Strahlungswirkung der Atmosphäre

kalten, ist noch in hohem Grade abhängig von der Beschaffenheit derselben, ob rauh, ob glatt, von der inneren Struktur und dem Wärmeleitungsvermögen des ausstrahlenden Körpers.

Betrachten wir nun die Verhältnisse der Erdoberfläche. Dieselbe erwärmt sich unter dem Einflusse der Sonnenstrahlung sehr bedeutend, so daß nach Sonnenuntergang die Ausstrahlung gleichfalls kräftig fühlbar wird. Die Wärme des Erdbodens wird in Form dunkler Strahlung emittiert. Wir wissen nun, daß die atmosphärische Luft, diese Art der Strahlung stark absorbiert und diffus zerstreut, und zwar ist ihr Transmissionskoeffizient für die Strahlung eines Körpers von etwa 15° rund $q = 0{,}25$. Hätte unser Planet keine Atmosphäre, so beliefe sich der Wärmeverlust durch Ausstrahlung pro Tag und qcm auf rund 800 Gramm-Kalorien, wenn seine Oberflächentemperatur zu 15° angenommen wird; durch die Wirkung der Atmosphäre erreicht dieser Verlust nur ungefähr den 4. Teil.

Diese Verhältnisse beziehen sich auf eine wolkenfreie Atmosphäre. Ist Bewölkung vorhanden, so wird die Ausstrahlung der unteren Luftschichten und der Erdoberfläche verringert, und zwar um so mehr, je niedriger die Wolken stehen.

Eine wichtige Frage ist es, wie sich die diffuse Strahlung des Himmels untertags zur gleichzeitigen Ausstrahlung verhält. Man hat gefunden, daß wenn der Himmel klar ist, die Ausstrahlung stets die Strahlung der Atmosphäre überwiegt, daß aber bei bedecktem Himmel immer eine Wärmestrahlung vom Firmament gegen die Erde stattfindet. Nachts findet jederzeit, bei heiterem wie bei bewölktem Himmel, eine Strahlung von der Erde aus statt.

2. Die Temperaturverhältnisse der Erdoberfläche und der bodennahen Luftschichten.

a) Die Temperaturverhältnisse der Erdoberfläche.

Beobachtungen haben ergeben, daß die täglichen Temperaturänderungen in den höheren Luftschichten nur sehr gering sind. Dies ist auch leicht zu verstehen, da ja durch Absorption nur ein recht geringer Bruchteil der Insolation direkt temperaturerhöhend auf die Luftmassen wirkt*). In den bodennahen Schichten hingegen beobachtet man viel größere Tages- und Jahresschwankungen der Lufttemperatur, so daß man sich nach einer anderen Wärmequelle umsehen muß. Humboldt hat schon vor 100 Jahren erkannt, daß die Temperaturschwankungen der Erdoberfläche es sind, welche den Wärmegang in den unteren Luftschichten der Hauptsache nach bestimmen.

Die Sonnenstrahlung und die diffuse Strahlung des Himmels werden an der Erdoberfläche zum Teil reflektiert, zum Teil eingelassen und absorbiert. Sehen wir von der Reflexion, die über Wasserflächen und schneebedeckten Gelände sehr beträchtlich werden kann**), zunächst ab, so hängt die temperaturerhöhende Wirkung der Insolation wesentlich davon ab, wie weit die Strahlung eindringt und wie sich

*) L. V. King[1]) hat nachgewiesen, daß durch die Absorption der Sonnenstrahlung allein die Temperatur staubfreier Luft um nur 0,013° pro Stunde erhöht wird. Für staubhaltige Luft in der Nähe der Erdoberfläche ergibt sich etwa der zehnfache Betrag, also rund 0,1° in der Stunde.

**) W. Schmidt[2]) berechnet für eine ganz mit Wasser bedeckte Kugel einen Verlust durch Reflexion von 21,5 %.

der von der Strahlung betroffene Körper gegen sie verhält. Von den physikalischen Eigenschaften der Körper kommen hier in erster Linie die sogenannte **Wärmekapazität** und das **Wärmeleitvermögen** in Betracht. Die Körper mit geringer spezifischer Wärme und geringem Wärmeleitvermögen erfahren durch die Absorption der Strahlung eine rasche und starke Temperaturerhöhung ihrer Oberfläche, nach dem Aufhören der Energiezufuhr aber auch eine ebenso rasche Abkühlung. Wenn die Wärmeleitfähigkeit der Substanz eine größere ist, so wird die zugestrahlte Energie über eine größere Masse verteilt, magaziniert. Die Abkühlung erfolgt dann weniger rasch. Körper mit großen Werten der spezifischen Wärme nehmen unter dem Einflusse der Strahlung weniger hohe Temperaturen an, kühlen aber auch langsamer ab.

Das Verhalten der Erdoberfläche gegenüber der Insolation wird demnach sehr verschieden sein, je nachdem wir die Verhältnisse über Wasser oder über Land betrachten.

Trifft die Sonnenstrahlung auf eine **Wasserfläche**, so wirkt nur der Teil der Strahlungsenergie temperaturerhöhend, der nicht durch Reflexion oder durch Verdunstung von Wasser verloren geht. Das Wasser ist für die Strahlung sehr durchlässig*), so daß dieselbe tief eindringt und ihre erwärmende Wirkung auf eine verhältnismäßig große Masse ausdehnt. Nun ist aber die spezifische Wärme des Wassers größer als die irgend eines festen Körpers, das heißt die gleiche zugestrahlte Wärmemenge erhöht die Temperatur der Masseneinheit vom Wasser weniger als die eines festen Körpers. In den Salzseen und Meeren der trockenen Klimate wird durch Verdunstung das Wasser an der Oberfläche salzreicher und deshalb spezifisch schwerer, so daß selbst wärmeres Wasser untersinken und die tieferen Schichten erwärmen kann.

Alle diese in der physikalischen Eigenschaft des Wassers begründeten Umstände wirken nach der gleichen Richtung, sie verringern und verzögern den temperaturerhöhenden Einfluß der Sonnenstrahlung.

Hört die Einstrahlung auf, so überwiegt die Ausstrahlung und die Oberfläche kühlt ab. Das Oberflächenwasser wird dadurch spezifisch schwerer, sinkt hinab und läßt wärmere, leichtere Wassermassen an seine Stelle treten. Durch das Auftreten solcher Konvektionsströme greift die Abkühlung bis in sehr erhebliche Tiefen hinab. Da natürlich auch nachts noch Verdunstung stattfindet, so wird auch aus diesem Vorgange noch Abkühlung eintreten.

Die Wirkung der Insolation auf die **feste Erdoberfläche** ist natürlich in hohem Grade abhängig von der Beschaffenheit des Landes. Wüsten und trockene Steppen verhalten sich wesentlich anders als vegetationsreiche Gebiete und feuchte Moore, ausgedehnte Ebenen anders als reich kupiertes Gebirgsland. Immer bleibt aber der Einfluß der physikalischen Eigentümlichkeiten des festen Landes vorherrschend. Die spezifische Wärme aller festen Bestandteile der Erde ist geringer als jene des Wassers, so daß also die gleiche Wärmemenge auf die Masseneinheit festen Landes viel mehr temperaturerhöhend einwirkt als auf die Einheit des Wassers. Der Verlust durch Reflexion ist meist klein, insbesondere dann, wenn die Erdoberfläche aus stark verwitterten, dunklen Substanzen besteht. Bei trockenem Boden

*) Sichere zahlenmäßige Angaben über die Durchlässigkeit des Wassers der direkten und der diffusen Sonnenstrahlung gegenüber fehlen allerdings noch. Je nach Reinheit, Salzgehalt und anderen Eigentümlichkeiten, ergeben sich sehr verschiedene Messungsergebnisse.

geht auch für Verdunstung keine Wärme verloren. Weiterhin ist der feste Erdgrund für die ihn treffende Strahlung undurchlässig, so daß dieselbe nur den obersten Schichten zugute kommt, also nur auf eine verhältnismäßig geringe Masse wirkt. Aus all diesen Gründen erwärmt sich der feste Boden unter dem Einflusse der Sonnenstrahlung viel rascher und stärker als Wasser.

Hört die Insolation mit dem Untergang der Sonne auf, so äußert sich der Einfluß der Ausstrahlung sehr kräftig und wird durch keinerlei Konvektionsströmungen, das heißt Massenaustausch in vertikaler Richtung verzögert.

Die täglichen und jährlichen Variationen der Temperatur an den Oberflächen der Seen und Meere, sowie des festen Landes sind nun leicht zu verstehen.

Auf dem offenen Meere ist die tägliche Temperaturänderung des Oberflächenwassers nur sehr minimal, sie beträgt meist weniger als 0,3° und erreicht höchstens 1° bei Windstille und klarem Wetter.

Etwas größer ist die Temperaturschwankung des Oberflächenwassers von Binnenseen. Forel[22]) gibt an, daß nach einer Reihe stündlicher Temperaturbeobachtungen im Juli die Oberfläche des Genfer Sees entfernt vom Ufer sich zwischen 7 Uhr morgens und 6 Uhr abends im Mittel um 1,5° ändert. Variationen von gleicher Größenordnung ergaben sich auch über anderen Binnenseen unserer Breiten. In der Nähe des Ufers nimmt die Tagesamplitude des Oberflächenwassers meist höhere Werte an.

Die tiefste Temperatur herrscht um die Zeit des Sonnenaufgangs, die Höchsttemperatur wird 2–3 Stunden nach der intensivsten Einstrahlung erreicht. Diese Verspätung des Maximums erklärt sich aus dem Umstand, daß in den ersten Nachmittagsstunden der durch Insolation zugeführte Betrag an Energie den Verlust durch Ausstrahlung noch überwiegt.

Der jährliche Gang der Temperatur an der Oberfläche von Wasserbecken ist viel deutlicher ausgeprägt und ebenfalls durch eine bedeutende Verspätung des Eintritts der Extreme charakterisiert.

Die höchste Meerestemperatur tritt, wenn wir zunächst von der äquatorialen Zone absehen, im August ein, die niedrigste im Februar oder selbst im März. So lange dauert es, bis der in der warmen Jahreszeit von den Wassermassen magazinierte Wärmevorrat erschöpft ist. Die Jahresschwankung der Oberflächentemperatur weist eine Abhängigkeit von der geographischen Breite auf, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Breite	0	10	20	30	40	50°
Jahresschwankung .	2,3	2,4	3,6	5,9	7,3	4,7°

In den äquatorialen Gegenden gestaltet sich der Temperaturgang etwas anders, indem zwei Maxima im April und November, das Hauptminimum im August auftreten.

Erheblich größer ist die Jahresschwankung der Temperatur an den Oberflächen von Binnenseen. Im Genfer See beispielsweise beträgt die mittlere pelagische Temperatur des Februar 5,2°, jene des August 20,1°, was einer Jahresschwankung von nahezu 15° entspricht.

Der tägliche Gang der Temperatur an der Oberfläche festen Landes ist natürlich in hohem Grade abhängig von der Bodenart. Beispielsweise erhielt Homén[23]) aus stündlichen Ablesungen an zwei heißen Augusttagen in Finnland unter rund 60° Breite folgende Mittelwerte:

	Granitfels	Sandheide Oberfläche	Moorwiese	Luft
Mittel	23,0	20,9	16,4	16,1
Mittl. Maximum	34,8	42,3	27,7	22,7
Mittl. Minimum	14,5	7,8	6,3	9,6
	in 60 cm Tiefe			
Mittel	20,2	14,1	11,6	—

Der Granitfels erwärmt sich stark und verteilt, da er verhältnismäßig gute Leitfähigkeit besitzt, die Wärme über eine große Masse. Er magaziniert Wärme und verhindert durch diesen Vorrat allzu rasche und starke Abkühlung während der Nacht. Die Sandheide erhitzt sich oberflächlich noch viel mehr, da aber die Wärme nur in geringem Maße aufgespeichert wird, erfolgt auch sehr starke und rasche Abkühlung. Die feuchte Moorwiese weist Verhältnisse auf, welche schon etwas an Wasserflächen erinnern.

Das Maximum der Oberflächentemperatur über festem Lande wird kurz nach Mittag erreicht, das Minimum um die Zeit des Sonnenaufgangs.

Der jährliche Wärmegang an der festen Erdoberfläche zeigt, wenn wir von insularen und Küsten-Gebieten absehen, einen sehr steilen Anstieg im Frühjahr. Entsprechend der in dieser Zeit zunehmenden Tageslänge überwiegt die Energiezufuhr durch Insolation den Verlust durch Ausstrahlung, so daß jeden Tag ein gewisser Wärmerest in den obersten Bodenschichten zurückbleibt. Die höchste Temperatur tritt in der Zeit von Juni bis August*) ein, die Tiefsttemperatur fällt auf den Januar. In den Tropen ist der jährliche Temperaturgang hauptsächlich von den Regenzeiten abhängig.

Sowohl die tägliche wie die jährliche Temperaturamplitude erreicht an der festen Erdoberfläche erheblich größere Werte als an Wasserflächen. Aus den obigen Zahlen ergibt sich beispielsweise für die Sandheide eine Tagesschwankung von 34,5°, für den Granitfels von 20,3° und für die Moorwiese von 21,4°. Der Unterschied der mittleren Juli- und Januartemperatur beträgt in ausgesprochen festländischen Gebieten (Inneres Asiens) 40—50, ja selbst über 60°.

b) Die Erwärmung der Luft vom Erdboden aus.

Bevor wir der Frage näher treten, in welcher Weise die durch die periodische Sonnenstrahlung erwärmte Erdoberfläche auf die ihr auflagernden Luftschichten einwirkt, müssen wir den Begriff der Lufttemperatur genau festlegen. Mit v. Hann[1]) definieren wir die Temperatur eines Ortes als das Maß der Luftwärme, wie es erhalten wird durch zweckmäßig über die Zeit verteilte Beobachtungen an einem frei in der Luft aufgestellten, aber gegen die direkte Wärmestrahlung der Sonne, sowie gegen Strahlung umgebender Gegenstände geschützten Thermometer**).

*) Bodenbeschaffenheit, Exposition, Küstennähe, vorherrschende Windrichtung und Witterung bestimmen die Lage des Maximums in hohem Grade.

**) Die Frage über die Beobachtung der Lufttemperatur und die Art der Thermometeraufstellung hat eine immense Literatur gezeitigt.

Allgemeine Vorschriften aufzustellen, ist bei der Fülle besonderer Verhältnisse und Bestrebungen unmöglich. Immer ist es aber empfehlenswert, sich vor Beginn einer Beobachtungsreihe mit dem zunächst gelegenen Zentralinstitut in Verbindung zu setzen und dessen Beobachtungsmethode möglichst unverändert anzunehmen. Der Wert der Aufzeichnungen liegt ja zum großen Teile in der Vergleichsmöglichkeit mit den Ergebnissen anderer Beobachtungsorte.

Unser Temperaturgefühl ist aber nicht nur durch die Temperatur der uns umgebenden Luft, sondern auch in sehr hohem Maße von der strahlenden Wärme der Sonne und der Strahlung der benachbarten Gegenstände, namentlich des Erdbodens, bestimmt. Man spricht in bezug auf die Gesamtwirkung aller Wärmequellen von der sogenannten „klimatischen Temperatur“. Welch hohe Bedeutung der strahlenden Wärme zukommt, das beweisen uns die Eigentümlichkeiten der als klimatische Kurorte berühmten Alpenhochtäler, wie Davos, Arosa, St. Moritz u. a. Das Winterklima dieser Orte ist ausgezeichnet durch äußerst reinen Himmel und damit ungehinderte Insolation bei andauernder Windstille. Obschon die Lufttemperatur mitunter tiefe Frostgrade aufweist, ist der Aufenthalt im Freien dank der kräftigen direkten und indirekten Sonnenstrahlung äußerst angenehm.

Leider besitzen wir bisher kein einwandfreies Mittel, die Intensität der strahlenden Wärme messend zu verfolgen. Das Schwarzkugelthermometer im Vakuum, das sogenannte Solarthermometer, erfüllt seinen Zweck nur in recht unvollkommener Weise. Die Instrumente liefern nur relative Werte und Angaben, die nur nach erfolgter Kontrolle mit einem Normalapparat gleicher Konstruktion einigermaßen vergleichbar sind. Ganz unbrauchbar sind Beobachtungen der „Temperatur in der Sonne“, die man einem gewöhnlichen oder auch einem geschwärzten Thermometer entnimmt*).

Nach dem Bisherigen erscheint es unmöglich, die wahre Temperatur eines von der Sonne durchstrahlten Luftraumes zu messen. Mit einer für alle Bedürfnisse hinreichenden Genauigkeit gelingt dies jedoch mit dem von Aßmann erdachten „Aspirationsthermometer**)“, das heute als Normalapparat für Bestimmung der Lufttemperatur anzusehen ist. **Wir können deshalb unter Lufttemperatur einfach diejenige Temperatur verstehen, die wir einem verlässigen, fehlerfrei exponierten Aspirationsthermometer entnehmen.**

Auch dort, wo die Verwendung selbstschreibender Apparate ermöglicht ist, sollte man sich an die offiziell eingeführten Beobachtungsregeln halten, was ja nicht hindert, das gewonnene Beobachtungsmaterial noch nach verschiedenen anderen Richtungen auszuarbeiten. An Kur- und Badeorten wird man die Anschaffung selbstschreibender Thermometer, eventuell auch Hygrometer kaum umgehen können, wünscht man die von ärztlicher Seite gestellten Fragen einwandfrei und erschöpfend zu beantworten. Wir stimmen mit Dove[2]) vollständig überein, daß es für ärztliche Zwecke in erster Linie darauf ankommt, den Gang der meteorologischen Elemente, speziell der Temperatur, am Tage und innerhalb längerer Perioden, bzw. ganzer Jahreszeiten festzustellen.

*) Hann[1]) sagt mit vollem Rechte: „Temperatur in der Sonne“ als Gegensatz zur Temperatur im Schatten ist überhaupt gar kein genügend definierter Begriff, weil jene erstere Temperatur abhängt von der Natur des Körpers, welchen man der Sonnenstrahlung aussetzt. Absorptionsvermögen, Form, Größe, Oberflächenbeschaffenheit und andere Eigenschaften bestimmen die Temperatur des der Strahlung ausgesetzten Körpers. Ist unter dem Einfluß der Bestrahlung die Temperatur des Körpers höher geworden als die der Umgebung, so gibt er selbst Wärme durch Strahlung und Leitung ab. Deshalb erhält man bei gleicher Bestrahlung ganz verschiedene Werte des Thermometers bei Windstille und bei bewegter Luft.

**) Aßmann[3]) selbst beschreibt seinen Apparat kurz wie folgt: Zwei feine Thermometer, das eine zur Ermittelung der wahren Temperatur, das andere, befeuchtete, zur Ermittelung der Feuchtigkeit der Luft bestimmt, sind in der Höhe ihrer zylindrischen Gefäße in zwei einander umschließende, aber voneinander thermisch isolierte, außen und innen hochpolierte dünnwandige Metallrohre eingeschlossen. Durch ein Federkraft-Laufwerk wird ein Exhaustor-Scheibenpaar in schnelle Umdrehung versetzt, welches einen konstanten Luftstrom unterhält; derselbe streicht an den Thermometergefäßen mit einer durchschnittlichen Luftstromgeschwindigkeit von 2,5 m pro Sekunde vorüber. Hierdurch wird bewirkt, daß die infolge der direkten Sonnenstrahlung in den Umhüllungen erzeugte Temperaturerhöhung in einer für das praktische Bedürfnis völlig ausreichenden Weise durch „ausgiebige Lufterneuerung“ beseitigt wird.

Wir wenden uns nun dem Hauptthema dieses Abschnittes zu, die Beziehungen zwischen den Temperaturverhältnissen der Erdoberfläche und denen der darüber lagernden Luftschichten kennen zu lernen. Man beginnt die Betrachtung vorteilhaft mit dem Zeitpunkt, von welchem ab die Ausstrahlung stärker wirksam ist als die Einstrahlung. Die Erdoberfläche kühlt nun rasch ab und ihre Temperatur sinkt bald auf Werte, welche niedriger liegen als die Temperatur der untersten Luftschichten. Von diesem Augenblicke ab führt die Luft dem erkalteten Erdboden Wärme zu, und zwar sowohl durch Leitung wie durch Strahlung. Der Vorgang der Wärmeleitung geht nur sehr langsam vor sich und kommt daher nur für die Abkühlung der bodennächsten Luftschicht in Betracht, deren Mächtigkeit wenige Meter beträgt. Hingegen bewirkt die Wärmestrahlung eine Abkühlung der Luftmassen bis in ziemlich beträchtliche Höhen.

Daß die von der Luft dem Erdboden zugeleitete und zugestrahlte Wärme keine merkliche Temperaturerhöhung desselben zur Folge hat, ist aus der geringen spezifischen Wärme und der kleinen Masse der Luft leicht erklärlich. Man darf auch nicht vergessen, daß nicht der gesamte Wärmeverlust der Luft dem Erdboden zugute kommt; die Luft strahlt gleichzeitig auch gegen den Himmel aus. Die Ausstrahlung gegen die Erdoberfläche ist allerdings überwiegend, insbesondere, wenn die letztere aus festen Substanzen besteht, welche unter dem Einflusse der nächtlichen Abkühlung verhältnismäßig sehr tiefe Temperaturen annehmen.

Die untersten Luftschichten sind es also, welche mit der fortschreitenden Abkühlung ihrer Unterlage am meisten erkalten. Bei Windstille werden sich die Luftmassen nach ihrem spezifischen Gewichte in horizontalen Schichten lagern, so daß als normaler Effekt eine Temperaturzunahme mit der vertikalen Erhebung vom Erdboden aus eintreten muß. („Temperaturumkehr, s. 461 Seite und 491“.) Besitzt das Gelände eine Neigung, so kann es zu Strömungen der kalten Bodenluft, wohl auch zur Ansammlung in einem Kessel, also zur Bildung eines Kaltluftsees kommen. Wir werden auf solche Vorkommnisse in einem späteren Kapitel nochmals zurückkommen.

Wie die Erdoberfläche erreichen auch die bodennahen Luftschichten um die Zeit des Sonnenaufgangs ihre tiefste Temperatur.

Sobald die Sonne über dem östlichen Horizont erscheint, wird die Insolation wirksam, zunächst nur in recht geringfügigem Maße, dann aber immer stärker. Die Luft selbst erwärmt sich unter ihrem Einflusse nur unbedeutend, wie wir wissen, hingegen in erheblichem Maße die Erdoberfläche, insbesondere wenn sie aus festen Substanzen besteht. Schon nach kurzer Zeit ist deshalb die Temperatur des Bodens höher als die der auflagernden Luft, so daß sowohl durch Strahlung, wie durch Leitung Wärme vom Erdboden an die Luft abgegeben wird. Der Vorgang durch Strahlung wird nur dann in merklichem Grade wirksam, wenn die Luft stark getrübt ist, hingegen gibt die Wärmeleitung zu einem für die Erwärmung der unteren Luftschichten ungemein wichtigen Prozesse Anlaß. Sobald nämlich die Wärmeabnahme mit der Höhe 0,03° C pro Meter übersteigt, werden die unteren Luftmassen spezifisch leichter als die oberen und steigen in die Höhe. Andere, kältere Luftmassen treten an ihre Stelle, um gleichfalls erwärmt zu werden und wieder aufzusteigen. Es bildet sich ein Zirkulationssystem aus, dessen Strömungen man als Konvektionsströmungen bezeichnet.

Die aufsteigenden Luftmassen geben nun Wärme an die kälteren Luftteilchen ab, außerdem aber kühlen sie sich auch infolge der bei sinkendem Luftdrucke eintretenden Ausdehnung ab. Nehmen wir zunächst vollkommen trockene Luft an,

so beträgt die dynamische Abkühlung der Luft beim Emporsteigen sehr nahe 1° pro 100 m[*]).

Die Höhe, bis zu welcher die Konvektionsströmungen vordringen und die Wärme des Erdbodens hinauftragen, ist demnach sehr von dem Temperaturüberschuß der aufsteigenden Luft gegen die umgebende Luft abhängig. Beträgt dieser Überschuß beispielsweise 10° C, so kommen die aufsteigenden Luftmassen bis zur Höhe von 1000 m über dem Boden mit einem Temperaturüberschuß und folglich auch mit Steigkraft an. In dieser Höhe kommen dann die Konvektionsströme zur Ruhe, da nun die emporgestiegenen Luftmassen keinen Temperaturüberschuß gegen die Umgebung aufweisen.

Man erkennt nun klar die Abhängigkeit, welche zwischen den Temperaturverhältnissen der Erdoberfläche und denen der bodennahen Luftschichten besteht. Je höhere Temperaturen der Erdboden annimmt, um so höher dringen die Konvektionsströme vor und in um so größere Höhen wird die Wärme des Erdbodens hinaufgetragen. Da, wie wir bereits wissen, die Wasseroberflächen nur in recht geringem Grade unter der Einwirkung der Sonnenstrahlung anwärmen, so werden zur

---

[*]) Um die Temperatur eines Kilogrammes trockener Luft um 1° zu erhöhen, sind bei konstantem Druck 0,2374 kg-Kal. erforderlich. Da ein Kubikmeter Luft 1,293 kg wiegt, ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur von 1 cbm Luft um 1° C zu erhöhen gleich 1,293.0,2374 = 0,307 kg-Kal. Führt man einem Kubikmeter Luft Wärme zu und erlaubt ihm, sich bei konstantem Druck in einer Richtung auszudehnen, so benötigt man also, um eine Temperaturerhöhung von 1° zu erzielen, 0,307 Kal. Die Luft wird gleichzeitig um $\frac{1}{273}$ ihres Volumens ausgedehnt. Die Versuchsanordnung sei nun derart, daß der zu überwindende Widerstand bei der Ausdehnung der Luft der Normal-Luftdruck auf einen Quadratmeter sei, also 0,76.13,596 = 10,333 kg beträgt. Der Weg, auf welchem dieser Widerstand zu überwinden ist, beträgt $\frac{1}{273}$ m, also die Arbeit $= 10\,333 \cdot \frac{1}{273} = 37{,}85$ m-kg. Wenn der Arbeitsbetrag, der von 0,307 Wärmeeinheiten zur Ausdehnung der Luft geleistet wird, 37,85 m-kg beträgt, so würde eine ganze Wärmeeinheit eine Arbeitsmenge von $\frac{37{,}85}{0{,}307} = 123{,}29$ m-kg liefern. Das Arbeitsäquivalent einer Kal. ist jedoch 426,8 m-kg. Folglich verhält sich der Teilbetrag einer Kal., der die Ausdehnungsarbeit bei Erwärmung von Luft um 1° C leistet, zur ganzen Kalorie, wie 123,29 zu 426,8 oder wie 0,289 zu 1.

Andrerseits wird Luft, welche sich ausdehnt, wenn sie unter geringeren Druck kommt, ohne daß Wärme zu- oder abgeführt wird (adiabatisch), 0,289 jeder Wärmeeinheit zur Ausdehnungsarbeit verbrauchen. Die Ausdehnung erfolgt auf Kosten der Eigenwärme der Luft und diese wird also um 0,289° C abgekühlt bei einer Ausdehnung um $\frac{1}{273}$ ihres Volumens. Damit sich die Luft um 1° C abkühlt, muß die Ausdehnung des Anfangsvolumens $= \frac{1}{273 \cdot 0{,}289} = \frac{1}{79}$ betragen.

Nun beträgt die Höhe der sogenannten homogenen Atmosphäre = 7991 m. Wenn in dieser Atmosphäre die Luft 1 m emporsteigt, wird der Druck um $\frac{1}{7991}$ sinken und das Volumen um $\frac{1}{7991}$ zunehmen. Damit die Luft um $\frac{1}{79}$ ihres Volumens zunimmt und gleichzeitig sich um 1° C abkühlt, muß sie $\frac{7991}{79} = 101{,}2$ m emporsteigen. Man sieht also, daß die Luft 101,2 m emporsteigen muß, damit sie sich um 1° C abkühlt. Dies gibt 0,99° für 100 m oder rund 1° C auf 100 m. Unsere Ableitung gilt nur für trockene Luft.

schwache Konvektionsströme zu Ausbildung gelangen können, die schon in geringen Höhen zum Stillstand kommen. Über stark erhitzten Festlandflächen hingegen werden sehr kräftige und weit hinaufreichende vertikale Ströme sich einstellen und die Wärme des Bodens in erhebliche Höhen hinauftragen.

Wenn sich die Vorgänge bei Abkühlung und Erwärmung der untersten Luftschichten unter dem Einflusse der Temperaturänderungen des Erdbodens in der geschilderten Weise abspielen, so müssen eine Reihe bemerkenswerter Erscheinungen in den Ergebnissen der Beobachtungen zutage treten.

Die erdbodennahen Schichten müssen nachts und in den Morgenstunden kälter sein, als die vom Boden weiter entfernten Luftmassen.

An heiteren Tagen mit starken Konvektionsströmungen muß die vertikale Temperaturabnahme in den untersten Schichten 1° oder mehr pro 100 m betragen.

Die Eintrittszeiten der Extreme, speziell des Temperaturmaximums, werden sich nach oben verzögern und die Abstände der Extreme, die Amplituden, des täglichen Temperaturganges werden sich nach oben hin verringern.

Diese Folgerungen werden nun in der Tat durch die Beobachtungen vollauf bestätigt, so daß kein Zweifel darüber besteht, daß die Erwärmung der unteren Luftschichten fast ausschließlich durch Vermittlung des Erdbodens erfolgt.

c) Der tägliche und jährliche Temperaturgang in den unteren Luftschichten.

Den Temperaturgang eines bestimmten Zeitabschnittes erhält man am besten durch die Aufzeichnungen eines selbstschreibenden Thermometers, eines sogenannten Thermographen. Je nach Empfindlichkeit des Instrumentes und Maßstab der Registrierung erhält man für jeden Moment des in Frage kommenden Zeitraumes eine mehr oder minder genaue Temperaturangabe. Selbstverständliche Voraussetzung ist hierbei eine einwandfreie Aufstellung des Instrumentes und eine genügende Kontrolle seiner Angaben durch Vergleichsmessungen an einem fehlerfreien Quecksilberthermometer*). Der Hauptvorteil der automatischen Aufschreibung irgend eines meteorologischen Vorganges liegt aber weniger in der Möglichkeit, den Zahlenwert irgend eines Zeitpunktes zu ermitteln, als vielmehr in der Stetigkeit der Beobachtung des Vorganges, die eine lückenlose Erkenntnis nicht nur nach der quantitativen, sondern auch nach der qualitativen Seite hin ermöglicht.

Die Verwendung der Aufschreibungen für klimatologische Zwecke fordert in den häufigsten Fällen eine sogenannte Auswertung der Kurven. Man kann beispielsweise von Viertelstunde zu Viertelstunde die Werte der Registrierung herausnehmen und erhält auf solche Weise eine Reihe äquidistanter Beobachtungsdaten. Zusammen-

*) Je häufiger solche Kontrollablesungen vorgenommen werden, um so sicherer ergeben sich die Korrektionsgrößen, welche an die direkt abgelesenen Werte der Registrierung anzubringen sind. Insbesondere an Tagen mit häufigen Temperaturänderungen ist eine Verdichtung der Vergleiche sehr zu empfehlen. Allen Registrierinstrumenten wohnt eine gewisse Trägheit inne, die sie hindert, mit der wünschenswerten Raschheit den Schwankungen der Lufttemperatur zu folgen. Kurzdauernde Variationen kommen daher, wenn sie auch eine ziemlich beträchtliche Amplitude zeigen, nur sehr unvollkommen in den Aufzeichnungen der Thermographen zur Darstellung. Aus diesem Grunde liefern uns auch die üblichen Registrierungen immer nur einen ausgeglichenen Gang der Temperatur eines bestimmten Zeitintervalles, indem die kleineren Schwankungen gar nicht oder nur sehr verkümmert erkennbar sind.

gehörige Daten mehrerer Beobachtungsreihen können dann als vergleichbar angesehen und eventuell zu Mittelwerten vereinigt werden.

In der Regel wird man den Registrierungen nur die Werte entnehmen, welche sich auf die ganzen Stunden der nach mittlerer Ortszeit gehenden Uhr beziehen. Auf solche Weise erhält man beispielsweise aus einer Thermographen-Registrierung für den Tag 24 äquidistante Temperaturwerte, die in allgemeinen Zügen gleichfalls den Gang der Temperatur an dem betreffenden Tage erkenntlich machen. In diesem Falle ersetzt die Registrierung die Durchführung stündlicher Beobachtungen, also einer Aufgabe, die selbst an Zentralobservatorien schwer zu erfüllen ist.

Nehmen wir nun an, es lägen uns für einen längeren Zeitraum, beispielsweise ein Jahr, stündliche Beobachtungen vor. Um die Temperaturverhältnisse des Jahres übersehen zu können, müssen wir die vorhandenen Stundenwerte erst wieder zu neuen Gruppen vereinigen. Man kann zunächst die einem Tage zugehörigen Werte addieren und aus der Summe das Mittel bilden. Auf diese Weise erhält man das Tagesmittel*) der Temperatur für jedes Datum des Jahres. Trägt man die so erhaltenen Werte als Ordinaten in einem senkrechten Axensystem auf, dessen Abszissenaxe in gleichen Abständen die Daten des Jahres trägt, so erhält man 365 Punkte, die durch einen Kurvenzug verbunden, den Temperaturgang des Jahres darstellen. Führt man diese Art der Darstellung für ein einzelnes Jahr durch, so wird die Kurve noch einen sehr unregelmäßigen Gang zeigen, indem unperiodische Variationen den durch die solaren Verhältnisse bedingten Gang noch in hohem Grade stören. Erst wenn man viele Jahre miteinander vereinigt, indem man die zusammengehörigen Daten der einzelnen Jahre zu einer neuerlichen Mittelbildung benutzt, wird der Gang ausgeglichener. Die unperiodischen Störungen, die ja nach jeder Seite hin und regellos zerstreut auftreten, heben sich dann zum großen Teile auf, und zwar wird ihr Einfluß um so geringer, je mehr Jahre man zur Mittelbildung zusammenfaßt.

Die Fehlerrechnung gestattet nachzuweisen, daß man einer sehr großen Reihe von Jahren bedarf, um das Temperaturmittel eines Datums nur einigermaßen präzis zu erhalten. Insbesondere in unseren Breiten, in denen die Veränderlichkeit der Temperatur eine sehr große ist, ergibt sich die Forderung, die Beobachtung mehrerer Jahrhunderte zugrunde zu legen, wenn das Tagesmittel auch nur auf 0,5° richtig sein soll.

*) Das Tagesmittel der Temperatur oder auch eines anderen meteorologischen Elementes definieren wir als das Mittel der stündlichen Ablesungen. Es ist ganz unrichtig, beispielsweise aus drei Terminablesungen (etwa 7 Uhr früh, 2 Uhr mittags und 9 Uhr abends) oder durch Mittelbildung aus den Extremen ein Tagesmittel für ein gegebenes Datum ableiten zu wollen. Geschieht dies trotzdem, so muß man sich darüber klar sein, daß man eine rein rechnerische Operation ausführt, welcher zunächst jede physikalische Bedeutung abgeht. Erst durch die Vereinigung einer größeren Anzahl solcher Mittelwerte zu einem neuen Sammelwert, gelingt es unter Umständen, wieder auf eine physikalische Grundlage zu kommen.

Die Unmöglichkeit, aus nur wenigen, weit abstehenden Terminwerten auf das Tagesmittel zu schließen, ist eine Folge der sogenannten unperiodischen Schwankungen der meteorologischen Elemente. Würden die täglichen Variationen nur in strenger Abhängigkeit von den jeweils herrschenden solaren Verhältnissen vor sich gehen, so ergäbe sich natürlich ein sehr einfacher Beobachtungsmodus, der sehr bald zu einer mathematischen Fassung des ganzen Problems führen würde. Diese Voraussetzungen treffen aber nur ausnahmsweise, beispielsweise für den Luftdruck in äquatorialen Breiten und auf landfernen, kleinen Inseln des Ozeans zu. Auf einem großen Teile unserer Erde, so in den gemäßigten Breiten, sind die unperiodischen Schwankungen der meteorologischen Elemente vorherrschend und vermögen häufig den periodischen Gang völlig zu verdecken. Durch Zusammenfassung einer möglichst großen Zahl von Fällen gelingt es, die unperiodischen Schwankungen zum größten Teile zu eliminieren und den periodischen, von den solaren Verhältnissen abhängigen Teil der Erscheinung herauszuschälen.

Man ist daher genötigt, den jährlichen Gang der Temperatur durch Mittelwerte größerer Zeiteinheiten darzustellen. Man kann die Beobachtungswerte von je 5 oder 10 Tagen zu neuen Mitteln, sogenannten Pentaden oder Dekadenmitteln, zusammenfassen, oder aber, und das ist die weitaus gebräuchlichste Methode, das Mittel der zu einem Monate gehörigen Beobachtungen, sogenannte Monatsmittel, der Temperatur bilden.

Wir wenden uns nun der Betrachtung des täglichen Temperaturganges in den unteren Luftschichten zu.

Der tägliche Gang der Lufttemperatur.

Die von unperiodischen Einflüssen durch Mittelbildung möglichst befreite tägliche Temperaturkurve setzt sich der Hauptsache nach aus zwei Teilen zusammen. Von Sonnenuntergang bis Sonnenaufgang sinkt die Temperatur kontinuierlich*), eine Folge der nächtlichen Ausstrahlung gegen den Erdboden und den Himmel. Sowie aber nach Sonnenaufgang die Temperatur des flüssigen oder festen Bodens durch die Insolation steigt, biegt die Kurve nach aufwärts um und steigt nun ziemlich rasch bis zum Nachmittagsmaximum, um sich dann wieder zu senken und in die den nächtlichen Gang darstellende Linie überzugehen.

Man nennt nun den Unterschied zwischen der höchsten und tiefsten Temperatur im Laufe des Tages die **tägliche Temperaturamplitude****), eine Größe, die im Zusammenhang mit den **Eintrittszeiten der Extreme** in erster Linie charakteristisch für den täglichen Wärmegang eines Ortes ist.

Die Größe der täglichen Amplitude ist an demselben Orte in hohem Grade abhängig von der Jahreszeit, sowie von dem täglichen und jährlichen Gange der Bewölkung und der Niederschläge. Wenn die Sonne im Sommer ihre maximalen Mittagshöhen erreicht, führt auch die Erwärmung des Bodens und der Luft zu höheren Maximaltemperaturen, während die nächtliche Abkühlung relativ nur wenig Änderung erfährt. Die tägliche Temperaturschwankung ist daher im Sommer größer als im Winter. Starke Bewölkung des Himmels wirkt gleichfalls verkleinernd auf die tägliche Temperaturamplitude, indem einerseits die Einstrahlung gehindert und das Temperaturmaximum gedrückt, anderseits die Ausstrahlung vermindert und das Temperaturminimum erhöht wird.

Betrachtet man die **täglichen Temperaturamplituden verschiedener Orte**, so findet man eine deutliche Abhängigkeit: 1. von der geographischen Breite, 2. von der Beschaffenheit der Erdoberfläche und 3. von der Bewölkung.

Der Einfluß der geographischen Breite äußert sich in dem Sinne, daß in der Richtung von den Polen nach dem Äquator die Tagesamplitude der Temperatur

*) Nach W. Schmidt[17]) zerfällt der nächtliche Temperaturgang in drei voneinander wesentlich verschiedene Teile. Der erste beginnt meist sofort nach Sonnenuntergang und währt etwa 3 Stunden. Die Abkühlung erfolgt zu dieser Zeit rasch und verläuft nach einem reinen Strahlungsgesetz. Der zweite Teil, der sich bis zu etwa 2—3 Stunden vor Sonnenaufgang erstreckt, zeigt langsameren Abfall der Temperatur, wohl unter dem Einflusse von Luftströmungen. Der dritte Teil weist endlich schon sehr stark verminderten Abfall auf, eine Erscheinung, die vielleicht auf einer Art Wärmeabdämmerung vor dem Aufgange der Sonne zurückzuführen ist.

**) Man hat zu unterscheiden zwischen der periodischen und der aperiodischen täglichen Temperaturamplitude. Erstere ist die Differenz der extremen Stundenmittel der Temperatur, letztere der Unterschied zwischen den Werten des Maximums und Minimums, wie sie den Extremthermometern entnommen werden. Die aperiodische Schwankung ist immer größer als die periodische, insbesondere im Winter und in höheren Breiten.

im allgemeinen zunimmt. Diese Beobachtungstatsache erklärt sich aus der Zunahme der Mittagshöhen der Sonne in dieser Richtung und aus der Tatsache, daß in den äquatornahen Gebieten hoher Sonnenstand und lange Dauer der Nacht, also die Ursachen relativ hoher Maxima und tiefer Minima, zusammen vorkommen.

Daß die Beschaffenheit des Erdbodens von grundlegendem Einflusse ist, ergibt sich aus unseren bisherigen Darlegungen ganz von selbst. Über den Ozeanen, deren Oberflächen sich nur unerheblich erwärmen, ist die tägliche Temperaturamplitude nur geringfügig, hingegen über trockenem Festlande, insbesondere über Wüstenboden, sehr groß. Beobachtet man über dem Ozean eine Wärmeschwankung von nur 1—1½°, so ergeben sich an Orten in den Wüsten- und Steppengebieten Amplituden von mehr als 15 und 20, stellenweise sogar 30°.

Neben der materiellen Beschaffenheit der Erdoberfläche kommt auch der Bodenform ein Einfluß auf die tägliche Temperaturschwankung zu, den Woeikof[27]) auf folgende Weise zum Ausdruck bringt:

„Eine konvexe Oberfläche (Hügel, Berg) ist eine Ursache, welche die tägliche (und jährliche) Amplitude der Temperatur verkleinert, und zwar um so mehr, je steiler die Erhebung ist.

Eine konkave Oberfläche (Tal, Mulde) vergrößert die tägliche Amplitude der Temperatur; als normal muß die Amplitude auf einer ebenen Oberfläche gelten."

Die Erklärung dieser Erscheinungen fällt nicht schwer. Untertags erwärmen sich zwar die Berghänge sehr stark, die fast stets vorhandenen Winde führen aber immer wieder die kühlere Luft der Umgebung zu. Nur in Tälern und Mulden, in welchen häufig Windstillen herrschen, macht sich die starke Erwärmung der Hänge auch in der Lufttemperatur geltend. Nachts, wenn die Oberflächen und die darüber lagernde Luft stark abkühlen, tritt über konkaven Oberflächen ein Zusammenfließen der kalten und schweren Bodenluft nach der tiefsten Stelle statt, vorausgesetzt, daß nicht kräftige Winde wehen.

Als weitere Charakteristika des täglichen Wärmeganges haben wir die mittleren Eintrittszeiten der höchsten und tiefsten Temperatur des Tages genannt. Die niedrigste Temperatur tritt überall und zu allen Zeiten des Jahres um oder kurz vor Sonnenaufgang ein, wie dies aus der Entstehung der täglichen Temperaturvariationen sich erklärt. Die höchste Temperatur folgt überall dem höchsten Sonnenstande nach; der Grad der Verspätung hängt wesentlich von der Unterlage der Luft ab. Über den Ozeanen tritt im Durchschnitt das Temperaturmaximum bereits eine halbe Stunde nach dem höchsten Stand der Sonne ein. Der Gang der Lufttemperatur ist hier nur in geringem Maße von dem Wärmezustand der Unterlage beeinflußt, so daß die Erwärmung der Luft durch Absorption der direkten und reflektierten Sonnenstrahlung merklich in die Erscheinung tritt. Auch auf Berggipfeln fehlt eine den Temperaturverlauf beherrschende Unterlage, so daß sich an solchen Stellen die Verhältnisse denen ozeanischer Lagen nähern.

Hingegen verursacht über dem festen Lande die hohe Erwärmung und Wärmeaufspeicherung des Bodens eine erhebliche Verspätung des nachmittägigen Temperaturmaximums, das im Innern der Kontinente auf etwa 2 oder 3 Uhr fällt.

Unsere bisherigen Ausführungen bezogen sich nur auf allgemeine Verhältnisse. Wo besondere Ereignisse regelmäßig wiederkehren, da treten selbstverständlich wesentliche Modifikationen im täglichen Temperaturgang ein. In den Tropen stören die um Mittag rasch zunehmende Bewölkung und die in den Nachmittagsstunden regelmäßig eintretenden Gewitterregen den Temperaturverlauf so sehr, daß das Maximum bereits auf den Vormittag fällt. An den Küsten verursacht der oft mit

großer zeitlicher Genauigkeit vor sich gehende Wechsel des Land- und Seewindes eine erhebliche Abweichung der täglichen Temperaturkurve von der normalen Gestalt.

Der jährliche Gang der Lufttemperatur.

Wie allgemein üblich, legen auch wir den Betrachtungen des jährlichen Temperaturganges die mittleren Temperaturen der 12 Monate zugrunde. Schon aus der Entstehung dieser Monatsmittel kann man folgern, daß auch der jährliche Gang der Temperatur in hohem Grade abhängig ist vom Temperaturgang der Erdoberfläche, der seinerseits wieder von der Jahresvariation der Sonnenstrahlung bedingt ist. Die Mittelbildung bringt es mit sich, daß die Beziehungen zwischen Luft- und Unterlagentemperatur im Jahresverlauf viel weniger auffallend hervortreten als im Tagesgang, daß vielmehr der jährliche Gang der Lufttemperatur hauptsächlich von den solaren Verhältnissen beherrscht erscheint. Dies ist insbesondere über dem festen Lande der Fall, da die Temperaturen des trockenen Bodens viel rascher den Veränderungen der Insolation folgen als jene der flüssigen Erdoberfläche.

Der jährliche Gang der Lufttemperatur wird daher in erster Linie bestimmt durch die geographische Breite, sodann durch die Beschaffenheit des Erdbodens und endlich durch periodische, meteorologische Erscheinungen anderer Art, wie Bewölkung und Niederschläge.

Auch für den jährlichen Temperaturgang sind die Eintrittszeiten der höchsten und tiefsten Temperatur, sowie der Abstand des Maximums und Minimums, die Jahresschwankung der Temperatur kennzeichnend.

Man kann folgende Haupttypen des jährlichen Wärmeganges an der Erdoberfläche unterscheiden.

1. *Der äquatoriale Typus* weist, entsprechend den solaren Verhältnissen, nur sehr geringe jährliche Temperaturänderungen auf mit einer Tendenz zur Ausbildung zweier Wärmemaxima kurz nach den Äquinoktien (Zenitstände der Sonne) und zweier Minima um die Zeit der Solstitien (niedrigste Sonnenstände). Der Eintritt der Regenzeiten und andere Umstände stören den Gang der Temperatur oft in erheblicher Weise; die Maxima werden verschoben und an Intensität vermindert, vielfach findet man selbst am Äquator nur ein Maximum im Laufe des Jahres. Die Jahresschwankung ist, wie schon erwähnt, gering, fast verschwindend über dem Ozean, etwas größer in den Küstengebieten und noch größer im Innern der äquatorialen Festländer.

2. *Der tropische Typus* hat nur ein Wärmemaximum und ein Wärmeminimum nach dem Eintritt des höchsten bzw. tiefsten Sonnenstandes, dabei noch geringe Schwankung. Periodische Windwechsel und die um die Zeit des höchsten Sonnenstandes eintretenden Regenfälle haben wesentliche Modifikationen des normalen Temperaturganges zur Folge. Sehr häufig tritt ein Temperaturmaximum schon vor dem Einsetzen der Regenfälle auf, während der Regenzeit findet sich eine schwache Temperaturdepression, dann wird ein zweites Wärmemaximum erreicht. Das Auftreten zweier Maxima ist also in diesem Falle nicht durch solare Verhältnisse bedingt. Der Einfluß der Unterlage äußert sich hauptsächlich in der Größe der Jahresschwankung und in einer Verspätung der Extreme in bekannter Weise.

3. *Der Typus der gemäßigten Zonen* mit Temperaturextremen nach dem höchsten und tiefsten Sonnenstande und großer Jahresschwankung. Die großen

Temperaturunterschiede zur Zeit des höchsten und tiefsten Sonnenstandes führen zur Nominierung von Jahreszeiten. Der kalten Jahreszeit folgt auf jeder Hemisphäre eine Übergangsjahreszeit mit steigenden Temperaturen, ebenso schließt sich an die heiße Jahreszeit eine Übergangszeit mit sinkenden Temperaturen an. Diese Jahreszeiten, Winter, Frühjahr, Sommer und Herbst, sind nur im mittleren Teile der gemäßigten Zonen sehr deutlich ausgeprägt, sowohl in der Richtung nach den Tropen, wie nach den polaren Gebieten hin verschwinden die Eigentümlichkeiten der Übergangsjahreszeiten immer mehr.

Die Jahresschwankung ist in den gemäßigten Breiten sehr groß, insbesondere in den kontinentalen Gebieten. Mit wachsender Breite ist eine Vergrößerung des Wertes zu konstatieren, weil in dieser Richtung die Winterkälte rascher zunimmt, als die Sommerwärme abnimmt.

4. Der polare Typus ist gekennzeichnet durch die Lage der tiefsten Temperatur im Februar oder März und der höchsten im Juli. Die Ursache dieses abnormen Wärmeganges ist leicht in den solaren Verhältnissen zu finden. Es bestehen hier für die Gestaltung des jährlichen Temperaturganges ganz ähnliche Bedingungen, wie wir sie als maßgebend für den Tagesverlauf der Temperatur kennen gelernt haben. Das Minimum fällt auf das Ende der langen Polarnacht.

Die Jahresschwankung ist auf den Landmassen der zirkumpolaren Gebiete sehr groß, geringer in ozeanischen Lagen.

d) Die unperiodischen Änderungen der Lufttemperatur.

Die Sicherheit eines Temperaturmittels ist in erster Linie von der Homogenität der Aufzeichnungen abhängig. Nur wenn die äußeren Bedingungen, unter welchen die Aufschreibungen erfolgen, die gleichen bleiben, wächst der Wert eines Temperaturmittels mit der Dauer der Beobachtung. Je länger unter solchen Voraussetzungen die Beobachtungsreihe ist, um so mehr nähert sich der Mittelwert dem Normalwerte, der durch das Hinzukommen weiterer Beobachtungsdaten nicht mehr wesentlich geändert wird. Selbstverständlich bedarf es zur Ableitung des Normalwertes eines bestimmten Tages einer viel längeren Beobachtungsdauer als zur Ermittelung eines normalen Monats- oder Jahresmittels.

Setzen wir nun voraus, wir hätten für eine große Anzahl von Beobachtungsstellen, etwa in Europa, normale Temperaturmittel für irgend eine Zeiteinheit, beispielsweise einen Monat, zur Verfügung, so können wir für diesen Monat die normale Temperaturverteilung über Europa durch Isothermen oder Linien gleicher Temperatur darstellen. Vergleichen wir mit dieser Darstellung die Temperaturmittel eines einzelnen Monats, so würden wir mehr oder weniger bedeutende Differenzen zwischen den normalen und den Temperaturmitteln des einzelnen Monats festzustellen haben. Diese Differenzen oder Abweichungen vom Normalwerte sind nun nach der Erfahrung über einem größeren Gebiete in der Weise verbreitet, daß an irgend einer Stelle der Differenzwert am größten ist und von dort aus nach allen Richtungen abnimmt, bis er nach und nach verschwindet und in einen solchen von entgegengesetztem Vorzeichen übergeht. Weiterhin lehrt die Erfahrung, daß die Temperatur-Differenzen an benachbarten Stationen viel konstanter sind als die Temperaturmittel selbst, eine Tatsache, aus welcher v. Hann[29]) mit großem Vorteile eine Reduktionsmethode kurzer Beobachtungsreihen auf lange ableitete.

In den mittleren und höheren Breiten folgen die positiven und negativen Abweichungen der Temperaturmittel von den normalen Werten in regelloser Weise

aufeinander. Addiert man die Zahlenwerte der Anomalien, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen, so erhält man die sogenannte mittlere Abweichung oder mittlere Anomalie. Die mittleren Abweichungen der Wintermonate weisen erheblich größere Werte auf als jene der Sommermonate, wie aus folgender von v. Hann[3]) zusammengestellter Tabelle hervorgeht:

	Winter	Sommer	Mittel
Inneres Nordamerika	2,54	1,29	1,95
W.-Sibirien und Ural	3,02	1,26	2,02
Nordrußland	3,43	1,61	2,33
Mittelrußland	3,09	1,43	2,05
Norddeutschland	2,02	0,93	1,28
Nordseite der Alpen	2,28	1,06	1,56
Südalpen	1,56	1,02	1,25
Dalmatinische Inseln	1,30	0,81	1,17
Italien	1,35	1,01	1,19
England	1,41	0,95	1,24

Viel geringer und konstanter ist die mittlere Anomalie tropischer Orte; in Batavia beträgt die mittlere Abweichung der Monatsmittel etwa 0,25°.

Von größter Bedeutung für den Arzt und Biologen ist die Veränderlichkeit der Lufttemperatur von einem Tage zum anderen, die sogenannte interdiurne Veränderlichkeit. Man nimmt den Unterschied zwischen den täglichen Temperaturmitteln je zweier aufeinanderfolgender Tage, und zwar ohne Rücksicht auf das Vorzeichen, addiert die Differenzen aller Monatstage und dividiert die Summe durch die Anzahl der Tage.

Die interdiurne Veränderlichkeit der Temperatur ist am geringsten in den Tropen, wächst mit zunehmender Breite in sehr unregelmäßiger Weise und erreicht etwa unter 50 Grad Nordbreite ihre Maxima inmitten des nordamerikanischen und asiatischen Kontinentes. Von diesen Maximalzonen nimmt die Veränderlichkeit nach allen Richtungen, auch polwärts, ab.

Für Deutschland geben wir nach v. Bebber[27]) folgende Werte der interdiurnen Veränderlichkeit der Temperatur:

	Winter	Frühling	Sommer	Herbst	Jahr
Östliche Ostseeküste	2,1	1,6	1,5	1,4	1,67
Westliche Ostseeküste . . .	1,6	1,4	1,3	1,4	1,47
Östliches Binnenland . . .	2,3	1,9	1,8	1,7	1,89
Westliches Binnenland . . .	1,9	1,8	1,7	1,6	1,76
Mitteldeutschland	2,1	1,7	1,7	1,6	1,77
Riesengebirge	2,5	2,4	2,2	2,2	2,35
Stuttgart	2,1	1,8	1,7	1,7	1,80
München	2,4	2,0	2,1	1,9	2,10
Zugspitze[28])	2,9	2,2	1,3	2,0	2,11
Säntis[28])	2,4	2,0	2,0	2,1	2,05

Hiernach fällt die größte Veränderlichkeit auf die Gebirgsgegenden; nach den Küsten der Nord- und Ostsee nimmt die Veränderlichkeit ab. Die geringsten Werte, etwa 1,1° im Jahresmittel, ergeben sich auf den Nordseeinseln. Allgemein darf man aussprechen, daß die interdiurne Veränderlichkeit der Temperatur mit der Entfernung vom Meere und der Erhebung über das Meeresniveau zunimmt.

Einen noch tieferen Einblick in die Temperaturverhältnisse eines Ortes gewährt die Beantwortung der Frage, wie oft durchschnittlich in jedem Monat der Temperatur-

unterschied von einem Tage zum anderen eine gewisse Größe erreicht. Für Wien gibt v. Hann[1]) folgende Zusammenstellung:

	2–4°	4–6°	6–8°	8–10°	10–12°	Summe
Januar . . .	7,8	3,8	1,0	0,3	0,1	13,0
Oktober . .	7,4	1,5	0,3	0,0	0,0	9,2

Im Januar gibt es demnach durchschnittlich 13 Fälle, in welchen sich das Temperaturtagesmittel von einem Tage zum anderen um mehr als 2 Grad ändert, im Oktober nur 9,2. Man sieht, daß bei dieser Art der Berechnung auch die seltenen, aber sehr empfindlichen großen Temperatursprünge von einem Tag zum nächsten deutlich in Erscheinung treten.

Für die Zugspitze (Seehöhe 2962 m) gibt Huber[30]) folgende Daten:

	2–4°	4–6°	6–8°	8–10°	10–12°	12–14°	Summe
Januar . . .	9,6	5,6	3,2	1,0	0,3	0,1	19,8
Oktober . .	6,9	1,9	1,2	0,4	0,3	0,0	10,5

Um ein Maß für die Veränderlichkeit der Temperatur und die Größe der unperiodischen Schwankungen zu erhalten, kann man auch die Häufigkeit bestimmter Temperaturen auszählen. Für viele Zwecke ist beispielsweise die Beantwortung der Frage wertvoll, wie oft in einem Monate durchschnittlich Temperaturtagesmittel innerhalb gewisser Grenzen (etwa im Abstande von 5 Grad) vorkommen. An der Hand solcher Aufstellungen läßt sich nachweisen, daß in unseren Gegenden die häufigste Temperatur durchaus nicht immer mit der sogenannten (durch arithmetische Mittelbildung gewonnenen) mittleren Temperatur zusammenfällt. Man hat deshalb den häufigsten und wahrscheinlichsten Temperaturwert auch mit einem besonderen Namen belegt, indem man denjenigen Temperaturwert, um welchen sich die Einzelwerte in der nach ihrer Größe geordneten Reihe am dichtesten scharen, den Scheitelwert nennt. Zur Ableitung des Scheitelwertes der Temperatur muß schon eine langjährige Beobachtungsreihe von mindestens zwei Dezennien gefordert werden.

Besitzt man für einen Ort vieljährige Temperaturmittel für jeden Tag des Jahres, so ist man in der Lage, eine Reihe sehr wichtiger Fragen zu beantworten. Ein sehr markantes Charakteristikum des Klimas ist beispielsweise die Zahl der Tage, während welcher die mittlere Tagestemperatur unter dem Gefrierpunkte bleibt, sowie die Benennung der Daten, zwischen welchen negative Temperaturtagesmittel zu erwarten sind. Ebenso kann man natürlich einen anderen Schwellenwert zugrunde legen oder auch an Stelle des Tagesmittels der Temperatur das Temperatur-Maximum und Minimum als maßgebend betrachten. So empfiehlt Dove[31]), die Häufigkeit der Höchsttemperaturen von 27 und 30 Grad zu ermitteln, die für den Mediziner von besonderem Interesse sind.

Besondere Zwecke werden immer wieder neue Methoden der Bearbeitung und Darstellung der Temperaturaufzeichnungen mit sich bringen. Wo es irgendwie möglich ist, sollen in möglichst fehlerfreier Aufstellung Registrierapparate unter ständiger Kontrolle in Betrieb gehalten werden. Nur verlässige, durch viele Jahre fortgeführte Temperaturaufschreibungen setzen in den Stand, das thermische Klima eines Ortes vollkommen kennen zu lernen.

Die Frage nach der Ursache der unperiodischen Schwankungen der Temperatur kann hier nur in aller Kürze gestreift werden.

Die synoptische Methode der meteorologischen Forschung hat uns mit jenen in fortwährendem Wachsen und Vergehen begriffenen Gebilden bekannt gemacht, die wir als barometrische Maxima und Minima[32]) oder als Hoch- und Tiefdruckgebiete bezeichnen. In ununterbrochener Folge ziehen diese Gebilde, die wir als in

engsten Zusammenhang mit der allgemeinen Zirkulation der indischen Atmosphäre stehend betrachten müssen, über die gemäßigten und subpolaren Breiten unserer Erde hin. Sie haben die stete Veränderlichkeit nicht nur der Temperatur, sondern aller meteorologischen Elemente zur Folge, welche diesen Regionen eigen ist und den Begriff „wetterwendisch" geprägt hat. Insbesondere sind es die barometrischen Minima, welche das Unbeständige im Witterungscharakter unserer Breiten veranlassen, während die Maxima im allgemeinen mehr stabile Gebilde sind und dementsprechend auch die Ausbildung beständigeren Wetters gestatten.

Die Frage nach der primären Ursache und dem Aufbau dieser atmosphärischen Störungen ist noch keineswegs restlos beantwortet, wenn auch bereits beachtenswerte Ansätze nach dieser Richtung gemacht sind. Die weitere Verdichtung des aerologischen Beobachtungsnetzes und die einheitliche Verarbeitung des Materials nach bewährten Methoden der dynamischen Meteorologie wird uns wohl bald wertvolle Aufschlüsse in dieser Beziehung bringen.

Aus der Erfahrung wissen wir, daß die barometrischen Minima zur kalten Jahreszeit nicht nur häufiger auftreten, sondern auch viel kräftiger ausgebildet sind als in der warmen Jahreszeit. Deshalb ist auch die Veränderlichkeit der Temperatur im Winter größer als im Sommer.

c) Die vertikale Temperaturverteilung.

Mit der Erhebung über den Meeresspiegel*) beobachtet man im allgemeinen eine Abnahme der Temperatur, obschon in höheren Schichten der Atmosphäre die Strahlung intensiver ist als am Erdboden. Dieser scheinbare Widerspruch verschwindet jedoch, sobald man sich daran erinnert, daß die Luft durch die sie passierende Strahlung nur in geringem Maße erwärmt wird, daß vielmehr der Erdboden die Hauptwärmequelle für die darüber lagernden Luftschichten bildet.

Bei der Beschreibung der Vorgänge, die sich bei der Erwärmung der unteren Luftschichten vom Erdboden aus abspielen, gelangten wir zu dem theoretischen Resultat, daß die Temperaturabnahme innerhalb aufsteigender Luftmassen sehr nahe 1 Grad auf 100 m Erhebung beträgt. Voraussetzung bei Ableitung dieses Resultates war vollständige Trockenheit der Luft.

Die tatsächlichen Beobachtungen in allen Gebirgsgegenden unserer Erde ergaben jedoch einen erheblich geringeren Wert für die vertikale Temperaturänderung bei wachsender Erhebung des Geländes. v. Hann[5]) faßt die diesbezüglichen Erfahrungen in folgende Sätze zusammen: „W e n n   m a n   n u r   D u r c h s c h n i t t s z a h l e n   u n d   J a h r e s m i t t e l   b e r ü c k s i c h t i g t   u n d   v o n   ö r t l i c h e n   A b w e i c h u n g e n   a b s i e h t,   s o   k a n n   m a n   s a g e n,   d a ß   d i e   T e m p e r a t u r a b n a h m e   m i t   d e r   H ö h e   i n   G e b i r g s l ä n d e r n   v o m   Ä q u a t o r   b i s   g e g e n   60° n. Br.   d i e   g l e i c h e   i s t   u n d   i m   M i t t e l   0,55°   f ü r   j e   100 m   b e t r ä g t.   A b e r   s e l b s t   w e n n   m a n   d i e   ö r t l i c h e n   B e s o n d e r h e i t e n   b e r ü c k s i c h t i g e n   w o l l t e,   s o   w ü r d e   s i c h   z w a r   z e i g e n,   d a ß   i n   d i e s e m   F a l l e   S c h w a n k u n g e n   z w i s c h e n   0,5   b i s   0,7°   v o r k o m m e n,   d i e s e   a b e r   k e i n e   B e z i e h u n g   z u r   g e o g r a p h i s c h e n   B r e i t e   z e i g e n,   s o   d a ß   e i n e   b e s t i m m t e   A b h ä n g i g k e i t   d e r   W ä r m e-

*) Man hat zu unterscheiden zwischen der Erhebung in die freie Atmosphäre, wie man sie mit Hilfe des Luftballons ausführen kann, und jener längs eines Terrainanstieges. Klimatisch interessieren hauptsächlich die letzteren, bestehen doch noch im Himalaya und in den Anden größere menschliche Ansiedlungen in mehr als 4000 m Seehöhe. Ja der Bergwerksort Thok Dschalung auf dem tibetanischen Hochlande liegt sogar in nahezu 5000 m Seehöhe.

abnahme mit der Höhe von der geographischen Breite nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen geleugnet werden muß."

Die Abnahme der Lufttemperatur bei vertikaler Erhebung in Gebirgsländern ist ein recht kompliziertes Phänomen, weil die Terrainformen dabei eine große Rolle spielen. Freistehende Berge zeigen eine raschere Temperaturänderung mit der Höhe als plateauartige Gebirgserhebungen oder gar langsam anschwellende Landrücken, wie solche im größten Stile die Kontinente darstellen.

Auch einer zeitlichen Periode ist die Temperaturabnahme unterworfen, indem dieselbe viel rascher zur warmen als zur kalten Tages- und Jahreszeit erfolgt. v. Hann[1]) stellt folgende Werte für die Wärmeabnahme pro 100 m zusammen:

	N. Br.	Winter	Frühling	Sommer	Herbst	Jahr
Harz	52°	0,43	0,67	0,69	0,51	0,58
Erzgebirge	50,5°	0,43	0,67	0,68	0,58	0,59
Schweiz	47°	0,45	0,67	0,73	0,52	0,58

In den tropischen Gebieten, in denen jahreszeitliche Unterschiede nicht mehr zu erkennen sind, bleibt die Wärmeabnahme bei vertikaler Erhebung ziemlich konstant, dafür treten oft starke Differenzen zwischen der regenreichen und der regenarmen Seite des Gebirges auf. Auf der trockenen Seite erfolgt die Temperaturabnahme viel rascher als auf der regnerischen.

Wenn der Erdboden nachts und im Winter immer mehr und mehr erkaltet, so geben nach dem Stillstande der Konvektionsströme die erdnahen Luftschichten durch Leitung und Strahlung Wärme an den Boden ab, so daß die Temperaturabnahme nach oben immer geringer wird, wohl auch in die sogenannte „Temperaturumkehr" übergeht. In den unteren Niveaus ist es dann kälter als in einigen hundert Metern über dem Erdboden. Besonders in Talbecken und bei Windstille tritt dieser Vorgang mit großer Häufigkeit ein, aus Gründen, die wir bereits in einem früheren Kapitel ausführlich dargelegt haben. Die klimatische Begünstigung geringerer Nachtkälte, die sich aus diesen Tatsachen für Bergabhänge und Hügelkuppen ergibt, ist für die Kultur empfindlicher Nutzpflanzen von Bedeutung. „In der Provinz San Paulo in Brasilien (20—25° s. Br. 500—800 m Seehöhe) werden die Kaffeepflanzungen nur auf den Hügeln, nie in den Talmulden angelegt, denn der Frost kommt nur in den Niederungen zwischen den Hügeln vor, auf den Hügeln selbst dagegen sehr selten" (v. Hann)[1]).

Die vertikale Temperaturabnahme mit der Höhe ist auch von der Bewölkung abhängig. Nähere Untersuchung über diese Beziehung in unseren Gebirgen verdanken wir Süring[22]). Er gelangte zu dem Ergebnis, daß die Wärmeabnahme bei heiterem Wetter kleiner ist als bei trübem, namentlich in der kalten Jahreszeit. Im Jahresdurchschnitt beträgt sie bei heiterem Himmel 0,5, bei bedecktem Himmel 0,6° pro 100 m Erhebung. Bei klarem Wetter besteht am Morgen zumeist Temperaturumkehr in den erdbodennahen Schichten, die sich im Sommer bis gegen 500 m, im Winter noch bedeutend höher erstreckt.

Aus unseren bisherigen Darlegungen geht hervor, daß die Auffindung eines allgemein gültigen Gesetzes für die Temperaturabnahme mit der Höhe kaum möglich ist. Wir müssen uns mit allgemeinen Erklärungen der Beobachtungsergebnisse begnügen, wie wir solche bereits beigebracht haben. Nur der Umstand, daß die tatsächliche, mittlere Wärmeabnahme in den unteren Luftschichten viel geringer ist (wenig über 0,5° pro 100 m) als die von uns für einen bestimmten Fall berechnete (etwa 1,0° pro 100 m), bedarf noch der näheren Erläuterung.

Unser Rechnungsergebnis war unter der Voraussetzung völlig trockener Luft gewonnen worden. Wenn aber die in den Konvektionsströmen aufsteigende Luft Wasserdampf enthält, so greifen ganz andere Verhältnisse Platz. Wie wir noch des Näheren ausführen werden, ist die maximale Wasserdampfmenge der Volumeneinheit Luft abhängig von der Temperatur der Luft; je höher die Temperatur, um so größer die Kapazität für Wasserdampf. Steigt nun feuchte Luft in die Höhe, so wird die hierbei eintretende Abkühlung früher oder später zu der Temperatur führen, bei welcher die Luft mit Wasserdampf vollständig gesättigt ist. Weitere Abkühlung der Luft führt dann zur Kondensation, das heißt der Wasserdampf wird in flüssiger oder fester Form ausgeschieden, und zwar in solchen Mengen, daß der in der Luft zurückbleibende Wasserdampf den Sättigungsbedingungen genügt. Bei dem Vorgange der Kondensation wird aber eine gewisse Wärmemenge frei*), die nun zum Teil zur Erwärmung der Luft beiträgt. Die Temperaturabnahme mit der vertikalen Erhebung beträgt nun viel weniger als 1° pro 100 m, und zwar wird die Temperaturabnahme um so kleiner sein, je mehr Wärme durch Kondensation zugeführt wird, oder mit anderen Worten, je wasserdampfreicher die aufsteigende Luft ist. Andererseits haben wir bereits erwähnt, daß die Luft um so mehr Wasserdampf aufzunehmen vermag, je höher temperiert dieselbe ist. In den höheren Luftschichten, in welchen nur noch geringe Mengen von Wasserdampf vorhanden sind, nähert sich daher aus naheliegenden Gründen die Temperaturabnahme dem theoretischen Wert von 1° pro 100 m.

3. Der Wasserdampf in der Atmosphäre.

a) Der Wasserdampfgehalt der Luft.

Unter Verdunstung in meteorologischem Sinne versteht man die an der Oberfläche von Wasser, Eis oder Schnee vor sich gehende Umwandlung des flüssigen oder festen Stoffes in Wasserdampf**). Besteht über einer Wasseroberfläche vollständige Luftruhe, so würde die dem Wasser unmittelbar auflagernde Luft sehr bald mit Wasserdampf gesättigt sein und der Verdunstungsvorgang hätte dann sein Ende erreicht. Durch Diffusion†) wird aber fortwährend Wasserdampf an die höheren Luftschichten weitergegeben, sodaß für die Verdunstungsgeschwindigkeit die Ausbreitung des Wasserdampfes durch Diffusion maßgebend wäre. Unter solchen Umständen würde die Verdunstung ungemein langsam vor sich gehen††). In Wirklichkeit sorgen die fast nie fehlenden Luftströmungen für eine viel

*) Wenn die einem Schneefall entsprechende Schmelzwasserhöhe 1,5 mm beträgt, so heißt dies, daß pro qm 1500 g Niederschlag gefallen sind.

Die frei werdende Wärmemenge bei der Kondensation von 1 g Dampf zu Wasser von 0° C beträgt rund 600 Kal. und das Gefrieren von 1 g Wasser liefert 80 Kal., so daß also insgesamt 680 Kal. bei der Schneebildung aus 1 g Wasserdampf gewonnen wurden. 1500 g Niederschlag entsprechen dann einer Wärmemenge von 1500 × 680 oder 1 020 000 Kal.

1 cbm Luft bei 0° und 760 mm wiegt 1293,05 g. Die spezifische Wärme der Luft ist 0,238. Um 1293,05 g Luft um 1° C zu erwärmen, braucht man 1293 × 0,238 = 307,734 Kal. Da der Niederschlag eine Wärmemenge von 1 020 000 Kal. frei macht, so genügt diese durch die Kondensation gelieferte Wärme, um etwa 3322 cbm um 1° C zu erwärmen.

**) Streng physikalisch müßte man bei der Verwandlung von Schnee oder Eis in Wasserdampf von Sublimation sprechen.

†) Diffusion heißt das ohne Einwirkung äußerer Kräfte erfolgende Eindringen zweier Körper ineinander, bis jeder von beiden für sich genommen gleichförmig verteilt ist.

††) Bei vollständiger Luftruhe ist, wie Stefan[illegible]) gezeigt hat, die Verdunstungsmenge einer begrenzten Wasserfläche nicht ihrer Oberfläche, sondern ihrem Umfange proportional.

raschere Verbreitung des Wasserdampfes in der Luft, insbesondere dadurch, daß immer neue aufnahmefähige Luftmengen an die verdunstende Oberfläche geschafft werden.

Wasser, Eis und Schnee verdunsten bei jeder Temperatur, doch erfolgt bei höheren Temperaturen der Verdunstungsvorgang rascher als bei niedrigen, vorausgesetzt, daß die Absatzmöglichkeit des Wasserdampfes die gleiche ist*). Wir haben ja schon gehört, daß die Verdunstung aufhört, sobald die auf der Verdunstungsfläche auflagernde Luft vollständig mit Dampf gesättigt ist. Je weiter sie von diesem Zustande entfernt ist, um so intensiver geht die Verdunstung vor sich.

Alle diese bei dem Verdunstungsvorgange maßgebenden Faktoren sind in der von Trabert[24]) empfohlenen Formel für die Verdampfungsgeschwindigkeit berücksichtigt. Dieselbe lautet:

$$V = C(1 + \alpha t)\sqrt{W}(E - e).$$

Die Konstante C gilt für einen bestimmten mittleren Luftdruck B, für einen davon wesentlich abweichenden Luftdruck b ist der Faktor b : B beizufügen. W ist die Windgeschwindigkeit. E ist die maximale Dampfspannung bei der Temperatur der Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit, e die herrschende Dampfspannung in dem Raume, in dem die Flüssigkeit verdampft. t ist die Lufttemperatur, α der Ausdehnungskoeffizient der Luft = 0,00366.

Bei der Abhängigkeit der Verdunstungsgeschwindigkeit von der Temperatur ist es erklärlich, daß die Verdunstung einen täglichen und jährlichen Gang aufweist, welche den entsprechenden Perioden der Lufttemperatur im allgemeinen konform sind.

Neben Diffusion und Winden sorgen noch die bereits geschilderten Konvektionsströme für die Verbreitung des Wasserdampfes in der Atmosphäre, insbesondere in vertikaler Richtung. Da sich dieselben hauptsächlich über dem festen Lande kräftig ausbilden, so trocknen sie die Oberfläche des Bodens rasch aus. Die Kapillarkräfte fördern dann das in den tieferen Schichten des Erdbodens vorhandene Wasser herauf, so daß, wenn nicht durch Niederschläge neue Wasserzufuhr erfolgt, die Austrocknung des Bodens in immer tiefere Niveaus fortschreitet.

Als Hauptquelle des durch Verdunstung in die Atmosphäre gelangenden Wasserdampfes haben wir die Meere**) anzusehen, welche ungefähr drei Viertel der Erdoberfläche bedecken. Als sekundäre Quellen nennen wir Flüsse und Binnenseen, den regenfeuchten Boden, sowie die Vegetationsdecke der Erde.

Wir haben bereits bei einer früheren Gelegenheit erwähnt, daß der Wasserdampf in meteorologischer und klimatologischer Hinsicht als der wichtigste Bestandteil der Atmosphäre anzusehen ist infolge des Umstandes, daß er bei den vorkommenden Temperaturverhältnissen kein permanentes Gas ist. Die Ermittelung des jeweiligen Wasserdampfgehaltes der Luft ist deshalb von hervorragendem Interesse.

Die Aufnahmefähigkeit der Luft für Wasserdampf ist bekanntlich eine begrenzte und abhängig von der jeweils herrschenden Temperatur†). Beispielsweise kann Luft

---

*) Verdunstungsmessungen stoßen auf große Schwierigkeiten. Alle zu diesem Behufe konstruierten Apparate, sogenannte „Evaporimeter", besitzen wenig praktischen Wert, da sie kein richtiges Maß für die in der Natur wirklich vor sich gehende Verdunstung geben können. Für Vergleichszwecke sind gut kontrollierte Apparate immerhin von Wert.

**) Am stärksten ist die Verdunstung über den warmen tropischen Meeren, insbesondere in den von den frischen Passaten überstrichenen Gebieten. Über dem äquatorialen Stillengürtel ist trotz der höheren Temperatur die mittlere Verdunstung etwas geringer.

†) Magnus[25]) drückt die Abhängigkeit der maximalen Dampfspannung E von der Temperatur t durch folgende Formel aus:

$$E = 4{,}58 \times 10^{\frac{234{,}7 + t}{7{,}45\,t}}$$

von 0° höchstens 4,9 g, bei 30° höchstens 30,1 g Wasserdampf aufnehmen. Man nennt die Luft, wenn sie die höchste Wasserdampfmenge enthält, die sie bei der gegebenen Temperatur aufzunehmen vermag, gesättigt und spricht von einer Sättigungstemperatur. Wird gesättigte Luft unter die Sättigungstemperatur oder, was dasselbe ist, unter den Taupunkt abgekühlt, so kann der ganze Wasserdampfgehalt in gasförmiger Gestalt nicht mehr bestehen; der überschüssige Teil verdichtet sich und fällt als flüssiger oder fester Niederschlag aus.

Der Gehalt der Luft an Wasserdampf kann auf mehrfache Art ermittelt werden.

1. Läßt man eine bestimmte Menge feuchter Luft über Substanzen hinstreichen, welche den Wasserdampf absorbieren (Chlorkalzium, Phosphorsäureanhydrid u. a.), so kann man aus der Gewichtszunahme dieser Substanzen direkt auf das Gewicht des im bekannten Luftvolumen vorhandenen Wasserdampfes schließen. Reduziert man das Resultat auf Gramm pro Kubikmeter feuchter Luft, so erhält man die Maßzahl der absoluten Feuchtigkeit.

2. Man bestimmt mit Hilfe eines sogenannten Kondensationshygrometers*) den Taupunkt der Luft und erhält hieraus leicht den Dampfdruck (Formel von Magnus).

3. Eine in einem Gefäß eingeschlossene Luftprobe wird vermittels Schwefelsäure ausgetrocknet. An einer graduierten Röhre kann man die dabei eintretende Abnahme der Spannkraft des Wasserdampfes ablesen (Volumhygrometer von Schwackhöfer und Edelmann).

4. Sehr häufig wird das Psychrometer, am verläßigsten in Gestalt des Aspirations-Psychrometers (s. S. 27), zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft angewendet. Das Instrument besteht aus der Kombination eines gewöhnlichen, trockenen Thermometers mit einem sogenannten feuchten, dessen Quecksilbergefäß mit einer feinen, feucht gehaltenen Musselinschicht überzogen ist. Infolge der Verdampfung des Wassers sinkt die Temperatur des feuchten Thermometers unter den Stand des trockenen Thermometers, und diese sogenannte Psychrometerdifferenz bildet ein indirektes Maß für den Feuchtigkeitsgehalt der Luft**). Das Psychrometer liefert den Dampfdruck in Millimetern.

*) Das einfachste Kondensationshygrometer besteht aus einem Glas mit Wasser. Kühlt man das Wasser langsam ab, etwa durch langsames Zugießen von Eisschmelzwasser, so wird sich in einem gegebenen Moment auf der äußeren Glaswand ein feiner Beschlag von Tau bilden. Die Temperatur des Glases, bei welcher dies eintritt, ist der Taupunkt. Man erkennt die Unsicherheit der Methode, die nur für ungefähre Feuchtigkeitsbestimmungen in den Sommermonaten ausreicht. Apparate für präzisere Messungen haben Daniel, Regnault, Crova und Alluard konstruiert.

**) v. Hann[1]) gibt folgende einfache Darstellung der Theorie des Psychrometers:

„Die der Thermometerkugel des befeuchteten Instrumentes entzogene Wärme ist der Menge des verdampften Wassers proportional und diese wieder der Differenz zwischen der Dampfspannung E an der Oberfläche der verdunstenden Flüssigkeit (maximale Spannkraft bei der Temperatur t' des nassen Thermometers) und dem Dampfdruck e der Luft; außerdem aber auch dem Barometerstand. Von der umgebenden Luft, die wärmer ist, erhält die Kugel des feuchten Thermometers stets Wärme zugeführt, und zwar um so mehr, je größer der Temperaturunterschied zwischen trockenem und feuchtem Thermometer wird. Wenn der Stand des feuchten Thermometers konstant geworden ist, muß die zugeführte Wärme der durch die Verdampfung entzogenen Wärme gleich sein, so daß wir, wenn c und c' gewisse Konstanten bedeuten, die Gleichung haben:

$$\frac{c \cdot (E - e)}{b} = c' (t - t')$$

oder

$$e = E - A\,b\,(t - t').$$

Für ein konstant ventiliertes Psychrometer (Aßmann) ist die Konstante A etwa = 0,00067 bei mittlerem Luftdrucke (750 mm), andernfalls ist $A \cdot \frac{750}{b}$ zu setzen."

5. Die **relative Feuchtigkeit**, oder den Grad der Sättigung der Luft mit Wasserdampf erhält man durch die Hygrometer, speziell die Haarhygrometer*). Letztere beruhen auf der Eigenschaft entfetteter Haare, je nach dem Sättigungsgrade der Luft, mehr oder weniger Wasser hygroskopisch aus der Luft aufzunehmen und dadurch ihre Dimensionen zu verändern.

Die eben aufgeführten Methoden liefern den Wasserdampfgehalt der Luft entweder als **absolute Feuchtigkeit**, welche das Gewicht des Wasserdampfes in Grammen pro Kubikmeter Luft gibt, als **Spannkraft des Wasserdampfes** oder als **Dampfdruck**, welcher durch die Höhe einer Quecksilbersäule in Millimetern gemessen wird, oder endlich als **relative Feuchtigkeit**, welche durch das Verhältnis der in der Luft vorhandenen Dampfmenge zu der bei der herrschenden Lufttemperatur überhaupt möglichen Menge, und zwar in Prozenten der letzteren dargestellt wird.

Die Beziehung zwischen absoluter Feuchtigkeit und Dampfdruck ist gegeben durch den Ausdruck: $\frac{1{,}060 \cdot e}{1 - \alpha t}$. Hieraus ergibt sich, daß die Maßzahlen der absoluten Feuchtigkeit und des Dampfdruckes nur wenig voneinander verschieden sind. Neben Dampfdruck und relativer Feuchtigkeit ist in manchen Fällen noch die Ermittelung des sogenannten **Sättigungsdefizits** vorteilhaft, das heißt jener Dampfmenge, welche jeweils die Luft noch aufzunehmen imstande ist. Diese Größe steht in engem Zusammenhange mit der Verdunstung; für rohe Annäherung und praktische Zwecke kann man einfach die Verdunstung in 24 Stunden gleich dem mittleren Sättigungsdefizit setzen (**Gallenkamp**)[28].

Klimatologisch ist die relative Feuchtigkeit von größter Bedeutung. Auch sie ist eine Größe, welche den Wasserdampfgehalt der Luft relativ zur bestehenden Lufttemperatur angibt und dadurch maßgebend für die **sogenannte Evaporationskraft** des Klimas. Unter Evaporationskraft versteht man die Verdunstungsintensität, durch welche wiederum der Wasserbedarf der Organismen geregelt wird. Die Angaben der absoluten Feuchtigkeit und des Dampfdruckes sind klimatologisch ziemlich bedeutungslos. Weiß man, daß einmal bei 15° C ein Wasserdampfgehalt von 12,7 mm, ein andermal derselbe Dampfdruck bei 24° C berechnet wurde, so wird erst durch die Nennung der jeweiligen relativen Feuchtigkeit die Bedeutung dieser Angaben recht klar. Im ersten Falle war die Luft vollständig gesättigt (relative Feuchtigkeit 100 %), so daß keine Verdunstung mehr stattfinden konnte, im zweiten Falle war die Luft nur mit 58 %, also etwas mehr als der Hälfte der möglichen Wasserdampfung beladen. In diesem Falle war eine kräftige Verdunstung möglich.

Von der bestehenden relativen Feuchtigkeit sind auch unsere Empfindungen für die Temperatur und deren Schwankungen in hohem Grade abhängig. So wissen wir, daß die Wüstenbewohner große Temperaturunterschiede in kurzer Zeit ohne Unannehmlichkeit oder üble Folge für ihr Wohlbefinden ertragen. **Bei trockener Luft sind Temperaturschwankungen viel weniger gefährlich und fühlbar als bei hohem Feuchtigkeitsgehalte,** wie ja überhaupt feuchte

*) Es bestehen auch sehr gute Modelle selbstschreibender Haarhygrometer, die eine stetige Aufschreibung der relativen Feuchtigkeit gestatten. Selbstverständlich müssen die Angaben des Autographen durch häufige Vergleiche mit dem Psychrometer oder einem anderen der angeführten direkten Apparate verifiziert werden. Die Auswertung der Aufzeichnungen kann nach den verschiedensten Gesichtspunkten erfolgen, ganz ähnlich wie jene der Temperaturregistrierungen.

Kälte und feuchte Hitze viel unangenehmer empfunden werden als dieselben Temperaturen bei Trockenheit.

Einen zahlenmäßigen Ausdruck für das menschliche Temperaturgefühl zu finden, ist wohl kaum möglich. Hängt doch dieses nicht nur von der jeweilig bestehenden Lufttemperatur und Feuchtigkeit ab, sondern auch noch von einer Reihe anderer meteorologischer Faktoren, insbesondere von der Intensität der direkten und indirekten Strahlung, sowie der herrschenden Luftbewegung, außerdem sicherlich noch von der Individualität des Menschen. Harrington[27]) hat die Temperatur des feuchten Thermometers die fühlbare Temperatur genannt und die Wichtigkeit dieser Angaben für die medizinische Klimatologie erwähnt. Er ging von der im allgemeinen wohl richtigen Ansicht aus, daß die Temperatur des feuchten Thermometers ein Maß für die Abkühlung ergäbe, welche die menschliche Haut durch die Verdunstung erfährt.

Auch der Begriff der äquivalenten Temperatur*) wurde als klimatologisch bedeutungsvoll hingestellt[28]), doch hat v. Hann[29]) mit Recht dagegen Stellung genommen. Dies hindert aber nicht, die Formel für die äquivalente Temperatur $A = t + 2e$, die ja nichts anderes darstellt als eine Kombination gleichzeitiger Temperatur- und Dampfdruckbestimmungen, im Grenzfall zur Definition eines bestimmten Zustandes zu verwenden. Dalmady[30]) hat den Satz aufgestellt, daß die windstille Luft als schwül empfunden wird, wenn seine äquivalente Temperatur 56,4° erreicht oder übersteigt. Der Dampfdruck, der bei einer gewissen Temperatur, t°, schon Schwüle verursacht, entspricht also der Gleichung:

$$e = 28{,}2 - \frac{t}{2}.$$

Ob diese Beziehungen von praktischem Werte für Zwecke des Arztes sind, kann wohl erst durch eingehendere Prüfung ermittelt werden.

b) Die zeitlichen Variationen der Luftfeuchtigkeit.

1. Absolute Feuchtigkeit und Dampfdruck.

Da die Luft um so mehr Wasserdampf aufzunehmen vermag, je wärmer sie ist, so darf man voraussetzen, daß die absolute Feuchtigkeit, wie der Dampfdruck mit der Temperatur steigt und fällt. Dies ist in der Tat hinsichtlich des jährlichen Ganges sehr nahe der Fall. Auf der ganzen Erdoberfläche tritt mit wenigen Ausnahmen der kleinste Dampfdruck in der kältesten, der größte in der wärmsten Jahreszeit auf.

In bezug auf den täglichen Gang, ist unsere Voraussetzung nur über ausgedehnten Wasserflächen zutreffend, wo die Erdoberfläche der vor sich gehenden Verdunstung eine genügende Wasserzufuhr zu leisten vermag. Genähert gilt unsere Annahme auch auf dem Lande in den Jahreszeiten, in denen die tägliche Wärmeschwankung klein und auch die Erwärmung des Bodens gering ist. Im allgemeinen findet man

*) Denkt man sich den Wasserdampfgehalt der Volumeneinheit Luft kondensiert und die entstandene Kondensationswärme dazu verwandt, einen Kubikmeter trockener Luft auf eine bestimmte Temperatur zu erwärmen, so ergibt dieser aus der Kondensationswärme herrührende Temperaturzuwachs zur tatsächlich herrschenden Lufttemperatur hinzuaddiert die äquivalente Temperatur. Es zeigt sich, daß die äquivalente Temperatur mit dem Dampfgehalt doppelt so rasch wächst wie mit der Lufttemperatur. Eine angenäherte Formel zur Berechnung der äquivalenten Temperatur ist: $A = t + 2e$.

über dem Lande folgende Erscheinung: Der Dampfdruck ist am kleinsten zur Zeit des Temperaturminimums, also am frühen Morgen, nimmt dann mit der Temperatur rasch zu, aber nur bis gegen 8 oder 9 Uhr vormittags; dann nimmt er wieder ab und erreicht nachmittags von 3 bis 4 Uhr ein zweites Minimum. Hierauf steigt der Dampfdruck abermals rasch bis zum Abend, wo er zwischen 8 und 10 Uhr ein zweites Maximum erreicht, um dann bis zur Zeit des Sonnenaufgangs wiederum abzunehmen.

Die Abnahme des Dampfdruckes zur Mittagszeit an warmen Sommertagen ist eine Folge der Durchmischung der unteren und oberen Luftschichten, wie sie durch die aufsteigende Bewegung der überhitzten erdnahen Luftschichten verursacht wird. Da die oberen Luftschichten weniger Wasserdampf enthalten als die unteren, so werden letztere trockener, erstere feuchter. Deshalb folgt auf Bergen der Dampfdruck vollständig dem Temperaturgange und weist ein Minimum am Morgen, ein Maximum am Nachmittag auf.

2. Relative Feuchtigkeit.

Der Gang der relativen Feuchtigkeit ist im allgemeinen der umgekehrte der Temperatur*). Die relative Feuchtigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, da die Dampfzufuhr fast nie mit hinreichender Geschwindigkeit und in genügender Menge erfolgt, um den Feuchtigkeitszustand der Luft erhalten zu können.

Sowohl der jährliche wie der tägliche Gang der relativen Feuchtigkeit zeigt die größten Amplituden im Innern der Kontinente, geringe Variationen an Küstenländern, auf Inseln und über dem Meere.

Auf den Verlauf der täglichen und jährlichen Periode nehmen Witterung, sowie insbesondere periodische Winde großen Einfluß. An einigen tropischen Küstengebieten sinkt beispielsweise mit dem Eintritte des Seewindes die Temperatur plötzlich um 10—15° und die relative Feuchtigkeit steigt von 5 % bis über 90 %. Hört der Seewind auf, so steigt die Temperatur sogleich wieder an und die Feuchtigkeit sinkt. In Gegenden, welche dem jährlichen Wechsel der Monsunwinde unterliegen, ist der jährliche Gang der relativen Feuchtigkeit gerade umgekehrt, wie oben beschrieben. Die trockenen Landwinde im Winter haben geringe, die feuchten Seewinde im Sommer hohe relative Feuchtigkeit im Gefolge. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auf Berggipfeln, in Hochtälern und an Bergabhängen**), wo auch der Winter die trockenste, Frühling und Sommer die feuchtesten Jahreszeiten sind. Die Ursache ist in diesem Falle in der kräftigen Ausbildung der aufsteigenden Luftbewegung während der warmen Jahreszeit zu suchen, durch welche feuchte Luftmassen in die Höhe befördert werden. Im Winter sind die Konvektionsströme nur schwach ausgebildet, fehlen wohl auch ganz oder machen gar absteigenden Luftbewegungen Platz.

*) Wenn die Temperaturzunahme unter Begleiterscheinungen erfolgt, welche mit Wasserdampf stark angereicherte Luft zuführen, wie Seewinde, Monsune usw., dann kann auch die relative Feuchtigkeit mit der Temperatur ansteigen.

**) Im allgemeinen ist die Verteilung der relativen Feuchtigkeit nach der Höhe sehr unregelmäßig. Sowohl die Temperatur, wie auch die absolute Feuchtigkeit nehmen mit der Höhe ab und die Größe der relativen Feuchtigkeit ist von diesen beiden Faktoren abhängig. Innerhalb einer Wolke erreicht die relative Feuchtigkeit Werte von 100 Prozent, während sowohl unter-, wie oberhalb der Wolke geringere Beträge gefunden werden.

Untersuchungen über die interdiurne Veränderlichkeit der Feuchtigkeit sind noch in zu geringer Zahl angestellt worden, als daß man allgemeine Ergebnisse nach dieser Richtung aussprechen könnte. Nach den Untersuchungen von Mazelle[1]) war die Veränderlichkeit der Feuchtigkeit in Triest während des Frühlings am größten, im Herbst am geringsten. Die Arbeit Mazelles darf für ähnliche Forschungen als mustergültig bezeichnet werden.

c) Kondensation und Niederschläge.

Wie bekannt, vermag die Luft nur einen bestimmten, ihrer Temperatur entsprechenden Maximalbetrag von Wasserdampf aufzunehmen. Würde auf irgend eine Art über diesen Höchstbetrag hinaus noch weiter Wasserdampf zugeführt, so müßte die überschüssige Menge verdichtet oder kondensiert werden und als flüssiger oder fester Niederschlag herausfallen. Dieser Fall kommt in der Natur wohl nur sehr selten vor; fast ausschließlich tritt die Kondensation durch Abkühlung der feuchten Luft ein.

Nehmen wir an, Luft von 15° C enthalte Wasserdampf von 8,9 mm Spannkraft (rel. Feucht. = 70 %) und es trete nun aus irgend einem Grunde Abkühlung ein. Sobald die Luft bis auf 9,5° C abgekühlt ist, hat dieselbe mit 8,9 mm Dampfdruck ihren Sättigungszustand erreicht und jede weitere Abkühlung hat Kondensation*) zur Folge. Setzen wir den Fall, die Temperaturerniedrigung gehe bis auf 5° C, so müssen pro Kubikmeter sehr nahe 2,4 g Wasserdampf in flüssiger Form ausfallen, da der Maximal-Wasserdampfgehalt für Luft von 5° C ungefähr 6,5 g pro Kubikmeter beträgt. Mehr als diese Menge kann unter normalen Verhältnissen von der Luft nicht gehalten werden, so daß also bei dem beschriebenen Vorgang 2,4 g Niederschlag ausfallen.

Nachdem wir als die hauptsächlichste Ursache der Kondensation die Abkühlung der Luft kennen gelernt haben, müssen wir die Frage beantworten, auf welche Weise eine Temperaturerniedrigung der Luft eintreten kann. Abkühlung tritt in folgenden Fällen ein:

1. Wenn die Luft nach dem Weltenraum Wärme ausstrahlt. Diese Art der Wärmeabgabe wirkt am intensivsten bei Abwesenheit der Insolation, also nachts, und bei Fehlen von starker Bewölkung. Unterstützt wird dieselbe noch sehr wesentlich durch das Vorhandensein einer möglichst wenig Wärme absorbierenden Bodenfläche, insbesondere durch eine Schneedecke. Da die Luft ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so erkaltet sie nur in wenig mächtigen Schichten und die aus dieser

*) Der Vorgang der Kondensation setzt außer dem Sättigungsdruck noch das Vorhandensein von Fremdkörpern voraus, die als Kerne für die Kondensation dienen. Die Frage über die Natur der Kondensationskerne ist noch keineswegs erschöpfend beantwortet. Wigand[1]) sagt über diesen Punkt: Während früher nur an die reine Oberflächenwirkung fester Staubteilchen gedacht wurde, zog man später auch die Ionen als Kerne in Betracht und neigt neuerdings dazu, wässerige Lösungen hygroskopischer Gase, also hygroskopische Tröpfchen als die hauptsächlich wirksamen Kerne für die flüssige Kondensation des atmosphärischen Wasserdampfes anzunehmen. Insbesondere in den höheren Schichten der Troposphäre dienen schwachwässerige Tröpfchen von Stickstoffoxyden und Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak usw. als wirksamste Kondensationskerne. In den unteren Luftschichten kommen außerdem noch Salzkörnchen, Rauch- und Staubpartikelchen in Betracht, soweit sie durch ihre Hygroskopizität zur Kernwirkung befähigt sind. Insbesondere sind aber hier die sogenannten Langevinschen Ionen, welche sehr kräftige hygroskopische Eigenschaften besitzen, als Kondensationskerne in Betracht zu ziehen.

Ursache entstehenden Niederschläge sind zumeist unbedeutend. Anzuführen sind hier Nebelbildungen in mehr oder weniger erdnahen Schichten in sonst klaren Winternächten.

2. Wenn die Luft mit erkalteten Körpern oder mit dem stark abgekühlten Erdboden in Berührung kommt. Auch dieser Fall erzeugt nur geringe Niederschläge, da sich die Erkaltung der Luft nur auf geringe Strecken fortpflanzt. Diese Abkühlung durch Berührung läßt den Wasserdampf direkt auf die erkalteten Gegenstände niederschlagen. Auf diese Weise entsteht Tau und Reif, feuchter Niederschlag auf Mauern und Felsen, an Pflanzen, oft auch Glatteis, Rauhfrost usw.

3. Durch Mischung warmer und kalter Luftmassen. Dieser Fall tritt zwar ziemlich häufig ein, führt aber gleichfalls nur selten zu kräftiger Niederschlagsbildung.

4. Wenn sich die Luft ohne äußere Wärmezufuhr ausdehnt. Da bei der Ausdehnung gegen den äußeren Druck Arbeit geleistet werden muß, so verschwindet ein bestimmter Teil der in der Luftmasse aufgespeicherten Wärme, der der Arbeitsleistung äquivalent ist. Man hat es hier mit einem Problem der Thermodynamik zu tun und hat, wie bereits bekannt, zwei Fälle zu unterscheiden: a) Ausdehnung von Luft, welche nicht gesättigt feucht ist, b) Ausdehnung gesättigt feuchter Luft.

Die Ausdehnung der Luft erfolgt zumeist bei deren Aufsteigen in Niveaus niedrigeren Luftdruckes unter Erscheinungen, die wir bereits kennen gelernt haben. Aufsteigende Luftströme sind weitaus die häufigste Ursache von Kondensation und können zu sehr ergiebigen Niederschlägen führen. Die Luvseiten der Gebirge, das sind jene Seiten, gegen welche die feuchte Luft anströmt und an welchen sie durch die Geländeform zum Emporsteigen gezwungen ist, sind aus diesem Grunde immer regenreicher als die Leeseiten.

Nach den verschiedenen Ursachen der Kondensation, haben wir also zu unterscheiden zwischen den Niederschlagsformen, welche an der Erdoberfläche oder deren Gegenstände, und solchen, welche in der Atmosphäre selbst auftreten. Zu den ersteren haben wir Tau, Reif, Rauhfrost und Glatteis zu zählen, zu den letzteren Nebel, Wolken, Regen, Schnee, Graupeln und Hagel. Zwischen Nebel und Wolken besteht eigentlich kein wesentlicher Unterschied, wenn auch die Entstehung beider mitunter auf sehr verschiedene Ursachen zurückzuführen ist. Was der Beobachter auf dem Gipfel eines Berges als Nebel anspricht, das wird von einem anderen am Fuße des Berges befindlichen Beobachter als eine den Gipfel einhüllende Wolke gesehen. Nebel und Wolken bestehen aus Wassertröpfchen, deren Durchmesser etwa 0,006–0,017 mm beträgt.

Dem Nebel kommt die besondere Bedeutung jener Kondensationsform des Wasserdampfes zu, innerhalb welcher wir häufig längere Zeit leben und atmen müssen. Mit Aitken und Russel[12]) unterscheidet man hauptsächlich zwischen Stadt- und Landnebeln. Erstere bestehen aus außerordentlich kleinen Teilchen und lösen sich sehr schwer auf. In industriereichen Städten mit starker Luftverunreinigung bilden sich die schwarzen oder gelben Stadtnebel, welche vermöge ihrer großen Dichte für das Sonnenlicht fast undurchdringlich sind und oft mitten am Tage zu künstlicher Beleuchtung nötigen (Londoner Nebel). Die Landnebel bestehen aus gröberen Wassertröpfchen, sind weniger dicht und zerstreuen sich leichter; sie sind von weißer Farbe. Auch die tieferen Wolken sind von der Natur der Landnebel.

Von großer klimatischer Wichtigkeit ist die Bewölkung, das heißt der Grad der Bedeckung des Himmels mit Wolken. Die Quantität des diffusen Lichtes ist von ihr ebenso abhängig wie die Größe der Insolation und der Ausstrahlung. Außerdem ist der mittlere Bewölkungsgrad für die Verbreitung einer Reihe wichtiger Kulturpflanzen in gleich hohem Maße bedeutend wie die mittleren Temperaturen.

Zumeist wird der Bewölkungsgrad durch Schätzung angegeben, und zwar in Zehnteln der ganzen sichtbaren Himmelsfläche. Der Bewölkungsgrad 6 besagt, daß nach Schätzung zur Zeit der Beobachtung 6 Zehntel des sichtbaren Firmamentes mit Wolken bedeckt waren. Am meisten interessieren die Zusammenhänge zwischen mittlerer Bewölkung und Sonnenscheindauer. Aus Registrierungen des Sonnenscheinautographen von Campbell-Stokes*) läßt sich die mittlere Bewölkung mit größter Annäherung auf folgende Weise berechnen: Bezeichnet n die wirkliche registrierte Dauer des Sonnenscheins während eines Monats in Stunden, N die Zahl der Tagesstunden des Monats (Stunden der möglichen Dauer des Sonnenscheins), so ist das Verhältnis n : N ein Maß für die Heiterkeit des Himmels. Die mittlere Bewölkung ist dann beiläufig $(1 - \frac{n}{N}) \cdot 10$.

Die zeitlichen Variationen sind an den meisten Orten ziemlich undeutlich ausgeprägt, insbesondere in bezug auf den täglichen Gang. Bodennebel, Hochnebel und Stratuswolken bilden sich namentlich in den Nacht- und Frühstunden, während die Kumulus- oder Haufenwolken dann mit größter Frequenz auftreten, wenn ihre Entstehungsursachen, die aufsteigenden Luftbewegungen, am kräftigsten ausgebildet sind, also in den Mittags- und ersten Nachmittagsstunden. Wo die aufsteigenden Luftströme zur Zeit des täglichen Wärmemaximums kräftig sich entwickeln können, wie in den tropischen Gegenden während des ganzen Jahres, in unseren Breiten während der Sommermonate, da tritt auch die Tagesperiode der Bewölkung deutlich in die Erscheinung. Die Bewölkung nimmt am Vormittag zu, ist einige Stunden nach Mittag am größten und nimmt den Nachmittag und Abend wieder ab.

An den Küsten von Peru, Südwestafrika, Marokko usw. findet man andererseits wieder Orte, an welchen der Himmel morgens fast stets bedeckt ist, während die Nachmittage ganz heiter sind. Wenigstens in gewissen Jahreszeiten tritt diese von der allgemeinen Regel abweichende Erscheinung mit großer Regelmäßigkeit auf.

Auf Berggipfeln folgt der tägliche Gang der Bewölkung zumeist der allgemeinen Regel, hauptsächlich in wärmeren Klimaten und auch in unseren Gegenden zur Sommerszeit.

Die verläßigste Auskunft über die tägliche Bewölkungsschwankung erhält man durch die Aufzeichnungen der Sonnenscheinautographen, trotz aller Nachteile dieser Apparate. Die gewonnenen Registrierungen können nach den verschiedensten Ge-

*) Der Sonnenschein-Autograph nach Campbell-Stockes besteht aus zwei wesentlichen Teilen:

1. einer Glas-Kugel, welche die Sonnenstrahlen in einem Brennpunkte vereinigt.
2. einem zur Glas-Kugel konzentrischen Ausschnitte einer metallischen Kugelfläche, welche die Papierstreifen aufnimmt, in welche der Brennpunkt eine Brandspur eingräbt.

Der Apparat beruht auf der Wärmewirkung der nach Möglichkeit in einem Punkte vereinigten Sonnenstrahlen.

Nähere Angaben über Aufstellung und Bedienung des Apparates finden sich in jeder Instruktion für Anstellung meteorologischer Beobachtungen.

sichtspunkten ausgewertet werden. Aus der Zusammenfassung mehrerer Beobachtungsreihen ergab sich für die Niederungen Mitteleuropas, daß das Maximum der täglichen Insolation oder das Minimum der Bewölkung im Jahresdurchschnitt entschieden auf die ersten Nachmittagsstunden fällt, während im Sommer bereits vormittags von 10—11 Uhr die stärkste Insolation (geringste Bewölkung) zu verzeichnen ist. Auf Bergen erreicht die Häufigkeit des Sonnenscheins ihr Maximum im Winter um Mittag, im Sommer bereits am Vormittage von 8—9 Uhr.

Die jährliche Periode ist in den verschiedenen Gegenden unserer Erde sehr verschieden und verläuft in niederen Breiten zumeist parallel mit dem jährlichen Gange der Regenhäufigkeit. In Europa sind die Wintermonate mit ihren vorherrschend südwestlichen Winden die wolkenreichsten, während die Sommermonate mit ihren mehr westlichen Winden und bei wärmerer Erdoberfläche klareren Himmel darbieten. Diesbezügliche Details müssen den Klimatographien der betreffenden Gegend entnommen werden.

Neben der Ableitung eines Tagesmittels der Bewölkung (zumeist aus drei Terminablesungen), zählt man noch die sogenannten heiteren und trüben Tage. Heitere Tage sind solche, deren mittlerer Bewölkungsgrad 0 oder 1 oder 2 ist, trübe solche, für welche die mittlere Bewölkungszahl 8 oder 9 oder 10 (ganz bedeckt) ermittelt wurde. Selbstverständlich kann man auf die gleiche Weise Häufigkeitszahlen für andere Bewölkungsgrade ableiten und gewinnt auf diese Weise eine wertvolle Ergänzung des mittleren Bewölkungsgrades.

In seiner weiteren Entwicklung führt der Kondensationsprozeß des atmosphärischen Wasserdampfes zu Niederschlägen in Form von Regen, Schnee, Graupeln oder Hagel. Die Entstehung all dieser Niederschlagsformen hat die Vereinigung feiner Wolkenpartikelchen zur Voraussetzung, bis sich Niederschlagselemente bilden, welche sich nicht mehr schwebend erhalten können. Welche Kräfte beim Zusammenfließen der Wolkenelemente wirksam sind, darüber besitzen wir noch keine volle Klarheit. Oft sehen wir schwere, dunkle Wolkenmassen über uns hinwegziehen, ohne daß dieselben Regen herabsenden; plötzlich tritt dann eine Auslösung ein und der Niederschlag strömt dann mit reichlicher Ergiebigkeit zur Erde. Manche Erscheinungen bei Gewittern sprechen zugunsten der Annahme, daß schwache gleichartige elektrische Ladungen das Zusammenfließen der Wassertröpfchen in den Wolken für gewöhnlich verhindern, daß also elektrische Kräfte bei der Niederschlagsbildung im Spiele sind.

Graupeln und Hagel sind verhältnismäßig seltene Niederschlagsformen und treten zumeist in Begleitung heftiger Böen und Gewitter auf. Die häufigste Niederschlagsform ist Regen*). Schnee wird im Sommer nur in den polaren Breiten und auf den höchsten Erhebungen des Geländes beobachtet, im Winter gehört die feste Niederschlagsform zu den regelmäßigen Ereignissen der mittleren und höheren Breiten. Aber schon am Mittelmeer ist Schneefall in den Niederungen eine seltene Erscheinung. Die Äquatorialgrenze des Schneefalls verläuft im Mittel unter 30° Breite, überschreitet im Tiefland nur an wenigen Stellen (Mexiko, Westküste von Süd-

*) Das Regenwasser und besonders die Schneeflocken nehmen in der Luft vorhandene fremde Stoffe in sich auf, wodurch Niederschläge eine luftreinigende Wirkung äußern. Die Temperatur des Regens ist meist niedriger als die der Luft, mitunter kann sie auch beträchtlich unter dem Gefrierpunkt liegen. Dieser Fall wird am häufigsten im Herbst und Frühling beobachtet werden und wird als Eisregen oder überkalteter Regen notiert. Die Größe der Regentropfen ist sehr variabel, sie übersteigt aber nie 7 mm im Durchmesser; größere Tropfen zerplatzen nach kurzer Fallzeit.

amerika) die Wendekreise, zieht sich über den Ozeanen und den Küstenländern bis 35° zurück und greift im Mittelmeergebiet bis über den Nordrand von Afrika vor; in China erreicht sie bei Kanton den Wendekreis.

Die Niederschlagsmengen werden in Millimetern gemessen*), wodurch angegeben wird, wie hoch das durch die Niederschläge gelieferte Wasser — Schnee**) und alle festen Niederschläge werden zum Zwecke der Messung geschmolzen — den Boden bedecken würde, wenn es weder ablaufen, noch einsickern, noch verdunsten würde. Da auf den Quadratmeter ebenso viel Liter fallen, wie die Maßzahl der Niederschlagshöhe angibt, ist die Schätzung der gefallenen Mengen sehr erleichtert.

In der Regel wird man täglich einmal, und zwar in den Morgenstunden die Messung der in den letzten 24 Stunden angefallenen Niederschlagsmenge vornehmen. Das Ergebnis eignet man dem Datum des Messungstages zu. Die täglichen Niederschlagssummen kann man dann wieder zu Pentaden-, Dekaden-, Monats- und Jahressummen vereinigen. Aus langjährigen Aufzeichnungen leitet man hierauf Mittelwerte der betreffenden Zeitintervalle, wobei man sich vorzugsweise auf Monats- und Jahresmittel beschränkt. Im gleichen Sinne wie bei den Temperaturmitteln, spricht man auch von einer Veränderlichkeit der Monats- und Jahresmengen des Niederschlages. Nach v. Hann[21]) ist die Veränderlichkeit der Monatsmittel in Mitteleuropa rund 45 % der dem Monate entsprechenden mittleren Regenmenge, in Italien über 55 %, in Spanien und Algerien sogar 60 %. Im nördlichen und mittleren Rußland und im nördlichen Westsibirien beträgt dieselbe 40—50 %, im Süden und Osten Rußlands und Sibiriens 60—70 %. Die Veränderlichkeit der Jahressummen schwankt zwischen 15 und 30 %. Die Veränderlichkeit der Mittelwerte des Niederschlages ist demnach sehr bedeutend, so daß man einer sehr langen Beobachtungsreihe bedarf, um Normalwerte abzuleiten. Auch für die Niederschläge gilt, wenn auch in viel beschränkterem Maße, die Regel, daß die Abweichungen vom Mittelwerte an benachbarten Orten viel konstanter sind als die Mittelwerte selbst. Bildet man die Quotienten der korrespondierenden Regenmengen zweier Orte, so ergibt sich, daß deren Werte eine auffallend geringe Veränderlichkeit aufweisen, so daß man von einer genäherten Konstanz der Verhältniszahlen, wenigstens in bezug auf die gleichzeitig gefallenen jährlichen Niederschlagsmengen zweier benachbarter Orte sprechen kann. Diese Erfahrungstatsache gibt uns wieder eine Möglichkeit an die Hand, kürzere Beobachtungsreihen auf längere benachbarter Orte zu reduzieren.

Zur genaueren Bestimmung der Niederschlagsverhältnisse eines Ortes gehört noch die Berechnung der mittleren Regendichte, die durch den Quotienten Niederschlagsmenge durch Niederschlagshäufigkeit gegeben wird. Die Division der Werte der Regenhäufigkeit durch die ganze Dauer des Zeitraumes, auf welche sie sich beziehen, liefert die Niederschlagswahrscheinlichkeit. Würde beispielsweise für einen Monat von 30 Tagen eine Gesamtniederschlagsmenge von 145,6 mm

*) Am verbreitetsten ist heute wohl der Regenmesser nach Hellmann, und zwar sowohl in der gewöhnlichen Form wie auch als selbstschreibendes Instrument. Die Apparate müssen an einem Orte aufgestellt werden, wo der Niederschlag von allen Seiten freien Zutritt hat. Weiter ist darauf zu achten, daß der Standort des Regenmessers gegen Wind geschützt ist, da sonst zu wenig Niederschlag in das Aufnahmegefäß des Apparates gelangt.

**) Verursacht der Schneefall die Bildung einer Schneedecke, so wird man deren Mächtigkeit täglich messen und die Dauer der Schneebedeckung möglichst genau feststellen. Von hohem Interesse sind auch Temperaturmessungen an der Oberfläche der Schneelage, sowie Bestimmungen des Wassergehaltes des Schnees.

gemessen, deren einzelne Posten an 13 Tagen erhalten wurden, so ergibt sich eine Niederschlagsdichte von $\frac{145,6}{13} = 11,2$ mm und eine Niederschlagswahrscheinlichkeit von $\frac{13}{30} = 43$ %. Selbstverständlich kann man noch weitere Details, je nach Bedarf, ableiten, indem man bei der Zählung der Niederschlagstage einerseits die Qualität, anderseits die Quantität als maßgebend betrachtet. Insbesondere bei Vorhandensein fortlaufender Registrierung gewinnt man noch eine Reihe wertvoller Beiträge zur Kenntnis der Niederschlagsverhältnisse eines Ortes. Beispielsweise kann man die Regendichte pro Stunde, daran anschließend die durchschnittliche Dauer des Regens ableiten, wobei man wiederum bestimmte Schwellenwerte zugrunde legen kann.

Nur verlässige Registrierungen führen auch zu einer genauen Kenntnis des täglichen Ganges des Niederschlages, doch begegnet man hierbei nicht unerheblichen Schwierigkeiten, da ja nur flüssiger Niederschlag ohne Verzögerung, fester jedoch erst nach mehr oder weniger umständlichem Schmelzprozeß zur Aufzeichnung gelangt. Die Tagesperiode der Niederschläge ist eine recht komplizierte Erscheinung und in hohem Grade örtlichen Einflüssen unterworfen. Einen sehr verbreiteten Typus stellt jene Kurve des täglichen Niederschlagsverlaufes dar, welche nachts oder am frühen Morgen, sowie am Nachmittage ein Maximum aufweisen. Letzteres verdankt sein Entstehen den zur wärmsten Tageszeit am kräftigsten entwickelten aufsteigenden Luftströmen, ersteres den günstigeren Kondensationsbedingungen zur kalten Tageszeit.

Viel prägnanter ist der jährliche Gang des Niederschlages ausgeprägt, der zumeist unter Zugrundelegung der Monatsmittel dargestellt wird. Man kann in bezug auf die Jahreskurve eine ganze Reihe deutlich ausgeprägter Typen unterscheiden, von denen die wichtigsten kurz erwähnt sein sollen. In den Tropen tritt für einen Ort die Regenzeit dann ein, wenn die Sonne in das Zenit gelangt. Dies ist aber für die Zone zwischen den beiden Wendekreisen im Laufe des Jahre zweimal der Fall, so daß dort, wo der Zeitabstand zwischen den zenitalen Sonnenständen groß genug ist, eine doppelte Regenzeit auftritt. Am deutlichsten ist diese unterbrochene Regenzeit entwickelt zwischen 5 und 15° nördlicher und südlicher Breite, im tropischen Mittelamerika. Im Kalmengürtel, also in der Äquatorialgegend zwischen 5° Nord- und 3° Südbreite fällt während des ganzen Jahres Regen, am größten ist die Regenergiebigkeit im März und September.

In der Nähe der Wendekreise, etwa zwischen 15 und 28° Breite erkennt man meist nur eine einfache Regenperiode um die Zeit des höchsten Sonnenstandes. Auch wo Monsunwinde wehen, tritt nur eine Regenzeit beim maximalen Sonnenstande ein.

Wo beständige Winde, wie die Passate, wehen, da treten an den Luvseiten von Geländeerhebungen ergiebige Niederschläge auf, während die Leeseiten häufig ganz trocken und dürr sind. An der Ostküste von Mittelamerika fällt unter dem Einfluse des anströmenden Passates fast während des ganzen Jahres Regen.

Zwischen 28 und 40° Breite dehnt sich das subtropische Regengebiet aus mit Regen um die Zeit des niedrigsten Sonnenstandes, also Winterregen. Hierher gehören: Nordafrika, Spanien, Süd- und Mittelitalien, die Türkei und Griechenland, Kleinasien, Syrien, Palästina, das nördliche Arabien, Mesopotamien, Persien, ferner Kalifornien, Oregon und Washingtonterritorium. Auf der

südlichen Halbkugel: Chile, das westliche Kapland, der Südwesten von Australien und die Nordinsel von Neuseeland. Dagegen gehören die Ostseiten der Kontinente nicht in den Bereich des subtropischen Regengebietes infolge monsunartiger Strömungen, welche reichliche Sommerregen bringen. Die östlichen Staaten der Union, ferner China, die Ostseite des Kaplandes und in Südamerika die Argentinische Republik erfreuen sich alle ergiebiger Sommerregen und werden dadurch zum Teil Ackerbaugebiete ersten Ranges.

An das subtropische Regengebiet schließt sich die Zone mit Niederschlägen zu allen Jahreszeiten. Auf den Ozeanen ist hier die Häufigkeit und Ergiebigkeit der Niederschläge am größten im Winter, an den Westküsten der Kontinente im Herbst, im Innern des Landes im Sommer.

4. Die Luftbewegungen.

a) Luftdruck und Winde.

Die Luft übt an jeder Stelle der Atmosphäre einen nach allen Seiten wirkenden Druck aus. Dieser Luftdruck ist eine Folge der Schwere der Luft und ist also in irgend einem Niveau in erster Linie abhängig von dem Gewicht der über diesem Niveau lastenden Luftsäule. Im allgemeinen verringert sich dieses Gewicht mit abnehmender Höhe der Säule, so daß dementsprechend der Luftdruck bei der vertikalen Erhebung sinkt. Ferner ist bei gleicher Höhe das Gewicht der drückenden Luftsäule um so geringer, je wärmer die Luft ist.

Der Luftdruck wird mit Hilfe des Quecksilberbarometers, des Aneroides oder des Siedethermometers gemessen, die Größe desselben fast ausschließlich in Millimetern durch die Höhe der Quecksilbersäule angegeben, welche dem Luftdrucke das Gleichgewicht hält.

Im allgemeinen sind der Luftdruck und seine Variationen als klimatische Faktoren nur von mittelbarer Bedeutung, insofern als der Luftdruck als Maß der Luftverdünnung zu betrachten ist, von dessen Größe wiederum die Intensität der Verdunstung abhängt.

Erst bei größeren Erhebungen über das Meeresniveau wird die Abnahme des Luftdruckes zu einem einflußreichen klimatischen Faktor. In diesem Falle wächst nicht nur die Evaporationskraft des Klimas, sondern es nimmt auch die Insolation, sowie die Ausstrahlung rasch zu, so daß die klimatischen Verhältnisse von Grund auf modifiziert werden*). Außerdem nähert man sich mit steigender Seehöhe immer mehr dem Grade der Luftverdünnung, der für die menschliche Atmung ungeeignet ist und zu den Erscheinungen der Bergkrankheit führt. Einen bestimmten Luftdruck als Grenze menschlichen Wohlbefindens anzugeben, ist nicht möglich; individuelle Disposition, Gewöhnung und andere äußere Bedingungen sind hier in hohem Grade maßgebend. In den Alpen darf man wohl 3500—4000 m als die Seehöhen ansehen, in welchen ein längerer Aufenthalt bereits beschwerlich wird.

Um eine ungefähre Vorstellung von der vertikalen Verteilung des Luftdruckes zu gewinnen, betrachte man die Daten der folgenden Tabelle, welche den genäherten mittleren Luftdruck in Stufen von je 500 m bis zu 5000 m Seehöhe gibt. Die Tabelle ist für die mittleren Temperaturwerte von −10°, 0° und +10° berechnet, und zwar

*) Auch die unregelmäßigen Schwankungen des Luftdruckes selbst nehmen mit der Höhe ab, und zwar ziemlich nahe im gleichen Verhältnis, in welchem der Luftdruck abnimmt. Eine klimatische Bedeutung ist aber auch diesem Umstande nicht beizumessen.

unter der Voraussetzung, daß in 1500 m Höhe bei jeder der angenommenen Temperaturen der gleiche Barometerstand von 632 mm bestehe.

Höhe in m	0	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
— 10°	769	720	674	632	592	555	520	487	456	427	400
0°	762	716	673	632	594	558	524	493	463	435	409
+ 10°	757	713	671	632	595	560	528	497	468	441	415

Der Druck der Luft nimmt hiernach in warmer Luft langsamer mit der Höhe ab als in kalter.

Trägt man auf einer Karte für eine größere Zahl von Beobachtungsstellen eines ausgedehnten Areals die gleichzeitigen Daten für Luftdruck*), Windrichtung und Windstärke auf, so erkennt man sofort, daß zwischen diesen Elementen ein ganz bestimmtes Abhängigkeitsverhältnis existiert. Ganz allgemein zeigt sich, daß der Wind von den Orten höheren zu den Orten niederen Barometerstandes weht, und zwar nicht geradlinig, sondern in gekrümmten Bahnen. Auf der nördlichen Halbkugel wird die Luft nach rechts, auf der südlichen nach links abgelenkt. Es ist dies die Folge der täglichen Erdrotation**), deren Einfluß auf die atmosphärischen Bewegungen im sogenannten Gesetze von Buys-Ballot oder dem barischen Windgesetze folgendermaßen zusammengefaßt ist: „Auf der nördlichen Halbkugel hat ein Beobachter, der den Wind im Rücken hat, den Ort niedrigen Luftdruckes stets zu seiner Linken, auf der südlichen Halbkugel aber zu seiner Rechten." Die Geschwindigkeit der Strömung oder die Windstärke ist um so größer, je steiler das Gefälle, das heißt je erheblicher bei gleicher horizontaler Entfernung der Luftdruckunterschied ist. Die Druckdifferenz auf 111 km Entfernung, das ist die annähernde Länge eines Äquatorgrades, nennt man Gradient***).

Druckunterschiede treten an der Erdoberfläche fast ausnahmslos als Folge von Temperaturunterschieden auf, so daß diese auch als letzte Ursache jeder Luftbewegung gelten müssen. Nehmen wir an, daß in zwei benachbarten Luftsäulen verschiedener Temperatur der Luftdruck in irgend einem Niveau der gleiche sei, so können wir nach den Werten der obigen Zusammenstellung folgern, daß in jedem höheren Niveau der Luftdruck in der wärmeren Säule größer ist als in der kälteren Säule, und daß in jedem niedrigeren Niveau die kalte Luftsäule höhere Barometerstände aufweist als die warme.

Die Luft strömt nun, dem gegebenen Gefälle folgend, von dem Orte höheren zu dem Orte tieferen Luftdruckes, und zwar mit um so größerer Geschwindigkeit,

*) Da die Angaben des Luftdruckes von der Seehöhe des Beobachtungsortes abhängig sind, müssen sie, um untereinander vergleichbar zu sein, auf ein gemeinsames Niveau, zumeist das Meeresniveau, reduziert werden. Die Reduktion erfolgt unter Anwendung der barometrischen Höhenformel.

**) Die ablenkende Kraft der Erdrotation auf einen längs der Erdoberfläche sich bewegenden Körper von der Masse 1 ist K = 2 v w sin φ, wenn v die lineare Geschwindigkeit des Körpers, w die Winkelgeschwindigkeit der Erde und φ die geographische Breite bezeichnet. Diese Kraft ist immer nur sehr gering. Setzt man für den konstanten Wert w den zahlenmäßigen Wert, so erhält man: K = 0,000146 v sin φ. Sie steht auf der Richtung der Bahn des Körpers senkrecht und drängt den Körper auf der nördlichen Hemisphäre nach rechts, auf der südlichen nach links aus seiner ursprünglichen Bewegungsrichtung.

***) Die Beziehungen zwischen Gradient und Windstärke an der Erdoberfläche sind in einer mathematischen Formel nicht scharf ausdrückbar, weil die Reibung an der Erdoberfläche, Ablenkung der Luftströme aus ihrer geradlinigen Bahn und Wirbelbildung als stark beeinflussende Faktoren in Betracht kommen.

je bedeutender die Druckdifferenzen*) sind. Unter den angenommenen Voraussetzungen wird also ein Zirkulationssystem zur Ausbildung gelangen; in den höheren Atmosphärenschichten wird Luft aus dem warmen Gebiete nach dem kälteren, in den unteren Schichten in umgekehrter Richtung strömen. Das System wird geschlossen durch vertikale Luftbewegungen, welche in der warmen Zone aufwärts, in der kalten Zone abwärts gerichtet sind.

Bevor wir auf die nähere Betrachtung derartiger Zirkulationssysteme größeren und kleineren Stiles eingehen, müssen wir die Luftbewegungen allgemein in ihrem Einfluß auf die Gestaltung des Klimas betrachten. Da die jeweilige Witterung fast immer in engster Beziehung zu der vorhandenen Windrichtung steht, so wird die vorherrschende Windrichtung zu einem hochwichtigen klimatischen Faktor. Insbesondere ist dies der Fall in den küstennahen Gebieten unserer Breiten und in der kalten Jahreszeit. Bei östlichen Winden herrscht beispielsweise über Zentraleuropa im Winter meist strenges Frostwetter bei großer Lufttrockenheit, insbesondere, wenn bei dem Vorhandensein einer ausgebreiteten Schneedecke starke nächtliche Ausstrahlung eintritt. Sobald die Windrichtung über Süd auf West übergeht, erfolgt dann, oft innerhalb kürzester Zeit, ein schroffer Witterungsumschlag. Die ozeanische Luftzufuhr trägt feuchte Luft nach den zentralen Lagen herein; es tritt Trübung und Temperatursteigerung mit Niederschlägen ein. Wir werden noch mehrfach Gelegenheit haben, uns mit dem Einfluß der Windrichtung auf Wetter und Klima zu beschäftigen.

Aber auch die Stärke der Luftbewegung, ohne Rücksicht auf die Richtung, kommt sehr in Betracht. **Kräftige Luftbewegung steigert die Verdunstung und übt dadurch eine austrocknende Wirkung aus**, wodurch wiederum das Wasserbedürfnis der Organismen vermehrt wird. **Ferner beeinflußt der Wind in hohem Maße unser Temperaturgefühl**, wie dies schon bei einer früheren Gelegenheit kurz auseinandergesetzt wurde. Niedrige Lufttemperaturen, welche bei Windstille leicht erträglich sind, werden bei kräftigem Winde sehr unangenehm empfunden. Andererseits werden sehr hohe Temperaturen durch eine frische Brise erträglicher, vorausgesetzt, daß die Luft nicht allzu feucht ist**).

Von großer hygienischer Bedeutung wird der Wind durch die stete Lufterneuerung für Orte, wo eine zahlreiche, industriell tätige Bevölkerung dicht zusammengedrängt ist. Bei Anlage rauch- und gasentwickelnder Betriebe sollte immer darauf geachtet werden, daß bei der vorherrschenden Windrichtung die Abgase von den Wohnstätten

*) Das Luftdruckgefälle selbst bei sehr heftigen Stürmen entspricht etwa dem Gefälle des Wassers in sehr schwach strömenden Flüssen (etwa 0,5 m auf einen Kilometer).

) Zahlenmäßige Daten über die abkühlende Wirkung der Luftbewegung erhielt Frankenhäuser) mit Hilfe seines Homöotherms. Das Instrument ist ein zylindrisches Gefäß aus dünnem Kupferblech von 100 qcm Oberfläche, welches 100 g Wasser enthält, in das ein Thermometer eintaucht. Das Gefäß samt Inhalt wird über einer Flamme auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Dann beobachtet man seine Abkühlungsgeschwindigkeit in der Atmosphäre, deren Abkühlungseffekt man messen will. Jeder Grad Temperaturverlust entspricht einer Gramm-Kalorie Wärmeverlust pro qcm seiner Oberfläche. Die Messungen geschehen entweder mit nackter Kupferhaut oder mit einem trockenen oder feuchten Überzuge, der die physikalische Wirkung der Bekleidung und Benetzung nachahmt. Als Frankenhäuser bei einer Eigentemperatur des Homöotherms von 35° C die Geschwindigkeit seiner Abkühlung in ruhender Luft von 20° C und von 0° C verglich, fand er, daß im ersten Falle ein Wärmeverlust von 0,5, im zweiten von 1,0 Kal. pro Minute eintrat. Setzte er das Homöotherm jedoch der Windstärke von 5 Sekundenmetern bei 20° Lufttemperatur aus, so beobachtete er einen Wärmeverlust von 1,5 Kal. pro Minute. Der abkühlende Einfluß des Windes war also anderthalbmal so stark wie derjenige eines Temperatursturzes von 15° C.

abgeführt werden und nicht über die Ansiedlungen hinwegstreichen. Sehr rein ist die Luft, die beim Durchdringen von Wäldern filtriert wurde, woraus sich für die Erstellung von Sanatorien mitunter bedeutsame Folgerungen ergeben.

Die *Luftbewegung* wird charakterisiert durch *Richtung* und *Stärke*, also im Gegensatz zu den übrigen meteorologischen Elementen, durch eine Vektor- und eine Skalargröße. Die Windrichtung wird nach der Himmelsrichtung benannt, aus welcher die Luft strömt, wobei man sich zumeist auf 16 oder auch nur auf 8 Hauptpunkte des Horizontes beschränkt. Zumeist begnügt man sich mit der Feststellung der jeweils herrschenden Windrichtung an drei Terminen des Tages, doch existieren auch Windfahnen*), welche zur kontinuierlichen Aufzeichnung der Windrichtung dienen. Über die Verwertung der Beobachtungsergebnisse ist wenig zu sagen. In den meisten Fällen wird man sich begnügen, die mittlere Häufigkeit der einzelnen Richtungen für bestimmte Zeitabschnitte zu ermitteln.

Die Intensität der Luftbewegung mißt man entweder durch den Windweg in der Zeiteinheit oder durch den Winddruck. Für klimatologische Zwecke bedient man sich heute wohl ausschließlich der ersten Bestimmungsart, und zwar meistens unter Anwendung des sogenannten *Schalenkreuz-Anemometers*. Dieses Instrument, dessen Konstruktion in jeder modernen Anleitung zur Durchführung meteorologischer Beobachtungen nachgesehen werden kann, gibt den Windweg innerhalb eines gewissen Zeitintervalles an, also die mittlere Windgeschwindigkeit für eine kürzere oder längere Zeitspanne. Es ist sehr zu empfehlen, ein registrierendes Anemometer aufzustellen, da man nur dann in der Lage ist, Mittelwerte der Windstärke für Stunden abzuleiten und zur Feststellung der täglichen und jährlichen Periode der Windstärke zu gelangen.

Die *Windstärke hat über dem Lande eine sehr prägnante tägliche Periode*, während die noch ungenügenden Beobachtungen über dem offenen Meere eine solche kaum erkennen lassen. Im Durchschnitte frischt der Wind, insbesondere an Tagen mit kräftiger Insolation, wenige Stunden nach Sonnenaufgang auf, erreicht in den ersten Nachmittagsstunden seine Maximalstärke, um dann nach und nach immer schwächer zu werden. Nachts herrscht oft völlige Windstille. Diese tägliche Periode der Windgeschwindigkeit, die hauptsächlich auf den weiten Ebenen im Innern der tropischen Kontinente eine sehr beträchtliche Amplitude aufweist, beschränkt sich aber nur auf die unteren, bodennahen Luftschichten. *In der freien Atmosphäre, sowie auf hohen, frei gelegenen Berggipfeln ist die Windgeschwindigkeit um die Mittagszeit sogar geringer als am Morgen und am Abend.* Die Erklärung dieser Tatsachen wurde in der täglichen Periode des Luftaustausches zwischen den unteren und oberen Luftschichten gefunden. Wegen der Reibung ist die Geschwindigkeit der Luftströmungen unmittelbar am Erdboden geringer als in jedem höheren Niveau. Wenn nun mit steigender Erwärmung der bodennahen Luftmassen das Spiel der Konvektionsströme beginnt, so mischen sich die warmen aufsteigenden, mit geringer Horizontalgeschwindigkeit begabten Luftmassen mit den kühleren absteigenden, denen aber eine größere horizontale Geschwindigkeit eigen ist. Aus diesem Vorgange erklärt sich auch, daß die tägliche Periode am stärksten zur warmen Jahreszeit und bei sonnenklarer Witte-

*) Sehr häufig ist es schwer, eine gute Aufstellung für die Windfahne zu finden. Dieselbe soll die allgemeine Richtung des Windes angeben und unbeeinflußt sein von Störungen durch hohe Gebäude, Bäume usw. Da solche Störungen ziemlich hoch hinaufreichen, wird man die Windfahne oft in beträchtlicher Höhe montieren müssen. Dasselbe gilt natürlich auch für die Windstärkemesser.

rung ausgeprägt ist, und daß dieselbe ohne Rücksicht auf die bestehende Windrichtung auftritt.

Die jährliche Periode der Windgeschwindigkeit gestaltet sich in den verschiedenen Klimagebieten sehr verschieden. Hellmann**) spricht folgende allgemeine Sätze über diese Frage aus: „In der jährlichen Periode fällt das Maximum der Windstärke in den höheren Breiten und in Küstengebieten, die im Luv (auf der Windseite) liegen, auf die kalte Jahreszeit, während es im Binnenland einem der Monate März bis Juli angehört. Der Eintritt des Maximums der Windgeschwindigkeit entspricht gewöhnlich auch dem des Maximums der Stürme. Das Minimum der Windgeschwindigkeit fällt bei jenen Inlandstationen, welche ein Frühjahrsmaximum haben, gewöhnlich auf den August oder September, während es an den Küstengebieten mit winterlichem Maximum schon früher, im Juni oder Juli, eintritt. Die Größe der Jahresschwankung der Windstärke ist an den Küsten größer als im Binnenlande, am größten aber in den Gebieten mit streng periodischen Winden (Monsunen). Die anemometrischen Aufzeichnungen auf den Berggipfeln geben im allgemeinen ein Maximum um die Wintermitte und ein Minimum im Sommer."

Auch die Windrichtung ist einer zeitlichen, regelmäßigen Variation unterworfen. An heiteren Tagen, an denen eine allgemeine Luftströmung fehlt, weht der Wind jeweils aus jener Himmelsgegend, in welcher die Sonne steht, doch bleibt er stets etwas hinter unserem Zentralgestirn zurück. Eine größere Bedeutung kommt dieser Erscheinung nicht zu, da sie, wie gesagt, nur an heiteren Tagen ohne allgemeine Luftströmung, also verhältnismäßig selten auftritt. Hingegen sind uns eine Reihe von Windsystemen mit täglicher und jährlicher Periode der Strömungsrichtung bekannt, die für die Klimatologie der Gegenden, in denen sie beobachtet werden, von tief eingreifender Wirkung sind. Wir werden dieselben im folgenden Kapitel einer näheren Betrachtung unterziehen.

b) Zirkulationssysteme der Atmosphäre.

Wenn man die geographische Verteilung der Mitteltemperaturen auf der Erdoberfläche durch Linien gleicher Temperatur, sogenannte Isothermen*), darstellt, so tritt als Haupterscheinung eine Abnahme der Temperatur vom Äquator gegen die Pole hin zutage**). Nach unseren früheren Ausführungen folgt hieraus, daß in den höheren Luftschichten ein vom Äquator gegen die Pole gerichtetes Luftdruckgefälle besteht. Würde die Erde stille stehen, so müßte diesem Gefälle ein in der Meridianrichtung, also auf der Nordhemisphäre vom Äquator nach dem Nordpol, auf der Südhemisphäre vom Äquator nach dem Südpol verlaufende Strömung entsprechen; die Gegenströmung müßte in den erdnahen Schichten der Atmosphäre in umgekehrter Richtung fließen. Die Erdrotation bewirkt aber eine Ablenkung

*) Isothermenkarten können natürlich nur für ein bestimmtes Niveau gezeichnet werden, auf das die Temperaturangaben aller in anderer Höhenlage befindlichen Stationen reduziert werden müssen. Die in allen einschlägigen Darstellungen zu findenden Isothermenkarten beziehen sich auf das Meeresniveau und sind unter der Annahme einer mittleren vertikalen Temperaturabnahme von 0,5° pro 100 m konstruiert.

**) Sehr deutlich tritt diese Erscheinung hervor, wenn man für die einzelnen Breitenkreise Mittelwerte aufstellt. Man erhält nach Batschelder[1]):

Mitteltemperaturen (Jahresmittel) der Parallelkreise:

Breite	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Nordhemisphäre	26,4	27,1	24,9	20,2	13,5	5,8	— 1,2	— 10,2	— 16,5	— 20,0
Südhemisphäre	26,6	25,7	23,3	18,3	12,2	6,3	— 1,1	—	—	—

der oberen Strömung nach rechts bzw. links, so daß vom Äquator ausgehend, auf der nördlichen Halbkugel Oberwinde aus immer mehr südwestlicher, auf der südlichen Halbkugel aus nordwestlicher Richtung wehen. Die ablenkende Kraft der Erdrotation wächst nun immer mehr mit zunehmender Breite, und ihr Einfluß auf die Strömung hebt allmählich die Wirkung des Luftdruckgefälles auf, so daß es zu einer Stauung der vom Äquator strömenden Luft kommt. Es ist dies zwischen 30—35° nördlicher und südlicher Breite, in den sogenannten Roßbreiten der Fall, in denen die Luft teilweise zum Niedersteigen gezwungen wird. In den Niederungen wird die Luft durch nordöstliche Winde auf der Nordhalbkugel, durch südöstliche auf der Südhalbkugel der Äquatorzone wieder zugeführt. Dort wird sie neuerdings kräftig angewärmt, steigt in die Höhe und tritt von neuem in den Kreislauf ein. Der ablenkenden Kraft der Erdumdrehung verdankt diese tropische Zirkulation, die über den Meeren mit großer Regelmäßigkeit in die Erscheinung tritt, ihre Existenz. Man nennt die in den Höhen vom Äquator abströmenden Winde die Antipassate, die an der Erdoberfläche dem Äquator zuströmenden Winde die Passate und unterscheidet den Nordostpassat der nördlichen vom Südostpassat der südlichen Hemisphäre. Die beiden Passatzonen sind getrennt durch einen Gürtel schwacher unbestimmter Winde oder Windstillen, den sogenannten Kalmengürtel oder das Doldrum, in welchem die Luft vorzugsweise aufsteigende Tendenz zeigt*). Das System der Passate und Antipassate ist über dem weiten Ozeane sehr deutlich ausgebildet, dagegen über den Kontinenten und in deren Nähe vielfachen Störungen unterworfen.

Von den Roßbreiten polwärts besteht zwar auch noch ein polwärts gerichtetes Luftdruckgefälle in den höheren Schichten der Atmosphäre, doch überwiegt die westliche Richtung der Winde bereits so stark, daß den polwärts gerichteten Gradienten die äquatorwärts wirkende ablenkende Kraft der Erdrotation im allgemeinen das Gleichgewicht hält; wenn auch zeitweilig die eine oder die andere dieser beiden Kräfte die Oberhand gewinnt. Wir sind im Gebiete der vorherrschenden Westwinde, die aber bei weitem nicht mit der Regelmäßigkeit wehen wie die Passatströmungen. Selbst auf dem Meere treten fortgesetzt Störungen auf, welche Windrichtung und -Stärke andauernd variieren. Die Unbeständigkeit von Wind und Wetter rührt von den Zirkulationssystemen niedriger Ordnung her, die unter dem Namen barometrischer Minima (Depressionen, Tiefdruckgebiete) und Maxima (Hochdruckgebiete) in beständigem Wachsen, Wandern und Vergehen begriffen sind und scheinbar gesetzlos ihre Bahnen verfolgen.

Neben diesen wandernden Zirkulationssystemen kennen wir auch solche, welche sich während bestimmter Jahreszeiten über bestimmten Erdstrichen mit bemerkenswerter Konstanz behaupten. Über dem asiatischen Kontinente sehen wir im Sommer ein ausgedehntes Tiefdruckgebiet, im Winter ein Hochdruckgebiet. Unter dem Einflusse des warmen Ozeanwassers (Golfstrom) bildet sich bei Island ein winterliches

---

*) Die beiden Passatzonen und das von ihnen eingeschlossene Doldrum verändern im Laufe des Jahres ihre Lage, indem sie der Sonne bei ihrer Wanderung von Wendekreis zu Wendekreis nachfolgen. Die mittleren Polar- und Äquatorialgrenzen der Passate sind in den extremen Monaten folgende:

	März		September	
	Atlant. Ozean	Großer Ozean	Atlant. Ozean	Großer Ozean
NE-Passat . . .	26—3° N	25—5° N	35—11° N	30—10° N
Kalmenzone . . .	3° N—Äqu.	5—3° N	11—3° N	10—7° N
SE-Passat . . .	Äqu.—25° S	3° N—28° S	3° N—25° S	7° N—20° S

Tiefdruckgebiet aus. Diese Hoch- und Tiefdruckzentren, ferner das Maximum in den Roßbreiten, sowie der Kalmengürtel werden unter dem Namen „*Aktionszentren der Atmosphäre*" zusammengefaßt. Die Lage eines Ortes oder Landes zu einem dieser Aktionszentren ist für dessen Klima in hohem Grade bestimmend*).

Hält man Isothermenkarten für die Monate Januar und Juli gegeneinander, so erkennt man die gewaltigen Temperaturgegensätze über den Kontinenten in der kalten und warmen Jahreszeit. Im Winter ist das Land sehr kalt, das Meer warm, im Sommer kehrt sich das Verhältnis um. *Diese Temperaturgegensätze zwischen Wasser und Land führen zur Ausbildung ausgedehnter Zirkulationssysteme.* Man nennt die Unterwinde dieser Systeme, welche man an der Süd- und Ostküste Asiens am deutlichsten ausgeprägt findet, *Monsune* und spricht von einem *Monsunklima* jener Länder, welche unter der Herrschaft dieser im Laufe eines Jahres periodisch wechselnden Strömungen stehen. Die *Wintermonsune* sind *Landwinde* und wehen aus einem Gebiete hohen Luftdruckes heraus. Deshalb sind sie trocken und zumeist von heiterer Witterung begleitet. Kommen sie direkt aus den stark erkalteten Kontinentalgebieten, so sind sie meist sehr kalt. Die *Sommermonsune* sind *Seewinde*, deshalb feucht und von trübem, regnerischem Wetter begleitet. Länder mit Monsunklima weisen deshalb einen ausgeprägten jährlichen Gang der Temperatur, Feuchtigkeit, Bewölkung und des Niederschlages auf.

Neben Ost- und Südasien sind noch als wichtige *Monsungebiete* zu nennen: Nord-Australien sowie die Ostküste von Afrika und die tropische Westküste von Nordafrika (Senegambien). Auch an den Rändern anderer Kontinentalmassen finden sich Andeutungen monsunartiger Winde, doch verhindern unregelmäßige Gestaltung der Kontinentalgrenzen und die Lage der Landmassen innerhalb allgemeiner Windgebiete**) (vorherrschende Westwinde, Passate) eine deutliche Ausbildung der jahreszeitlichen Winde.

Auch *Zirkulationssysteme mit täglicher Periode* entstehen aus dem Temperaturgegensatz zwischen Wasser und Land. Wenn nach Sonnenaufgang das Land und die darüber lagernde Luft viel stärker erwärmt wird als das benachbarte Meer oder eine größere Seefläche, so leitet sich eine Zirkulation ein, welche in den höheren Schichten vom Lande gegen das Meer, am Erdboden vom Meere gegen das Land gerichtet ist. Sobald die Ausstrahlung die Insolation überwiegt, kehrt sich der Sinn der Zirkulation um, da die Luft über dem Lande rascher und stärker erkaltet als jene über der See. Der Wind weht nun in der Höhe gegen das Land, am Erdboden gegen das Meer. *Maury*[48]) charakterisiert die Erscheinung in trefflicher Weise wie folgt: „Die Bewohner der Seeküste in tropischen Klimaten erwarten jeden Morgen mit Ungeduld die *Ankunft der Seebrise*. Dieselbe setzt gewöhnlich ein gegen 10 Uhr vormittags. Mit ihrer Ankunft schwindet die drückende Schwüle des Morgens und eine erquickende Frische der Luft scheint allen neues Leben und

*) Das ozeanische Klima Westeuropas ist beispielsweise bedingt durch das Vorhandensein des isländischen Minimums, eines während des ganzen Jahres, besonders aber in der kalten Jahreszeit wirksamen Aktionszentrums. Die vorherrschenden West- und Südwestwinde, welche an der Süd- und Südostseite dieses nordatlantischen Tiefdruckgebietes wehen, tragen die feuchte Luft des Ozeans weit in das Innere des europäischen Festlandes herein und verursachen, insbesondere über den britischen Inseln und den atlantischen Küstengebieten, kühle Sommer und milde Winter.

**) Geschaffen durch die allgemeine Zirkulation der Atmosphäre, die, wie bereits nachgewiesen, eine Folge der Temperaturunterschiede zwischen den äquatorialen und den polaren Gebieten ist.

Last zu ihren täglichen Arbeiten zu gehen. Um Sonnenuntergang tritt abermals Windstille ein. Die Seebrise hat aufgehört und in kurzem setzt nun die Landbrise ein. Dieser Wechsel von Land- und Seewind, ein Wind von der See bei Tag und vom Lande bei Nacht, ist so regelmäßig in den tropischen Gegenden, daß man ihm mit gleicher Zuversicht entgegen sieht wie dem Auf- und Untergang der Sonne."

Aber auch in unseren Breiten treten die Land- und Seewinde an heiteren Tagen, an denen eine allgemeine Windströmung fehlt, mit Deutlichkeit auf, allerdings fast nur in der wärmeren Jahreszeit. An den Küsten der größeren Binnenseen hat man den Strömungen häufig besondere Namen beigelegt, beispielsweise nennt man am Nordufer des Genfer Sees den Landwind „Morget", den Seewind „Rebat".

Das *Zirkulationssystem* der Land- und Seewinde ist viel weniger umfangreich als das der Monsune. Zumeist reicht die Seebrise nur wenige hundert Meter hinauf,

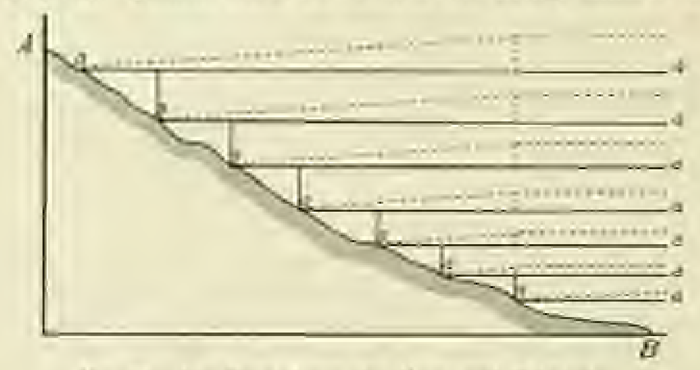


Fig. 80. Die Entstehung der Berg- und Talwinde.

darüber weht der Landwind. Auch landeinwärts dringt der Seewind nur wenig weit vor (20—40 km), und da er sich nur langsam von der See gegen das Land vorschiebt, so nimmt die Dauer desselben landeinwärts immer mehr ab.

Viel Ähnlichkeit mit den Land- und Seewinden haben die periodischen Tag- und Nachtwinde der Gebirgstäler und der vorgelagerten Niederungen.

Fast in allen Gebirgsländern unserer Erde wird, wenn nicht allgemeine Strömungen die Erscheinung unterdrücken, ein täglicher Wechsel entgegengesetzter Windrichtungen beobachtet: Tagsüber, etwa von 9—10 Uhr vormittags bis Sonnenuntergang, weht der Wind talaufwärts, nachts und in den Morgenstunden stellt sich ein entgegengesetzter Wind ein.

v. Hann[39]) gibt folgende treffende Erklärung der Berg- und Talwinde: „Es stelle A B einen Bergabhang dar (Fig. 80). Die parallel verlaufenden Geraden aa sind Horizontale und stellen Flächen gleichen Luftdruckes vor, solange die Temperatur gleichmäßig verteilt ist. Nun kommt aber die Sonne und erwärmt die Luftmassen über dem Tale und über dem Berghang. Die Wirkung der steigenden Wärme ist eine steigende Ausdehnung der Luftsäulen über dem Tale und über den Bergabhängen. Dabei werden aber die längeren Luftsäulen über dem Tale und über den unteren Hängen stärker ausgedehnt als die höheren kürzeren, selbst eine gleiche Temperatursteigerung vorausgesetzt, in Wirklichkeit nimmt letztere aber mit der Höhe ab, wodurch der Effekt noch vergrößert wird. Dadurch werden die Flächen gleichen Druckes in der Höhe über den Niederungen am stärksten gehoben, weniger über den Abhängen und gar nicht mehr in den Punkten, in welchen diese Flächen (aa) die Berg-

abhänge schneiden. In jeder Horizontalen steigt der Luftdruck in einiger Entfernung vom Bergabhang, während er an letzterem selbst konstant bleibt. Alle Flächen gleichen Druckes bekommen ein Gefälle gegen den Bergabhang hin, wie die punktierten Linien andeuten, und die Luft strömt deshalb in allen Höhen dem Berghange zu. Die am Bergabhange befindliche Luft erwärmt sich aber auch, und zwar stärker als die Luft in gleicher Höhe weiter draußen; sie erhält dadurch das Bestreben aufzusteigen. Es wirken demnach auf die dem Bergabhange, sowie der geneigten Talsohle unmittelbar aufliegenden Luftschichten zwei Kräfte, eine direkt nach aufwärts und eine horizontal gegen den Bergabhang gerichtete. Der Effekt wird sein, daß die ganze der geneigten Talsohle und dem Berghange auflagernde Luft sich längs des Bodengefälles nach aufwärts bewegt, somit ein schwach geneigter aufsteigender Luftstrom entsteht, der Talwind." Die Entstehung des Bergwindes bedarf nun keiner weiteren Erläuterung mehr. Über die Begleiterscheinungen, welche mit den periodischen Gebirgswinden auftreten, werden wir bei späterer Gelegenheit berichten.

Ein Gebirge ruft aber nicht nur in der eben beschriebenen Weise ein periodisches Zirkulationssystem hervor, sondern es beeinflußt auch die allgemeinen Luftströmungen in hohem Maße, insbesondere dann, wenn es sich diesen mit seiner Breitseite entgegenstellt. Die Luftmassen werden auf einer Seite, der sogenannten Luvseite, durch die Geländeform gezwungen, in die Höhe zu steigen, während sie auf der anderen Seite, der Leeseite, eine absteigende Bewegung annehmen. Je nach der Höhe und dem Grade der Steilheit, mit welcher das Gebirge aus seiner Umgebung heraustritt, werden natürlich die vertikalen Bewegungskomponenten der Luftmassen mehr oder weniger kräftig sein.

Die an der Luvseite aufsteigende Luft kühlt sich nach bekannten Gesetzen ab und ihr relativer Feuchtigkeitsgehalt nimmt rasch zu. Wenn das Kondensationsniveau erreicht ist (das ist die Höhe, in welcher die Luft bis zum Taupunkte abgekühlt ist), tritt Wolken- und wohl auch Niederschlagsbildung ein, worauf mit weiterer Erhebung die Abkühlung langsamer erfolgt. Mit einem wesentlichen Verlust an absoluter Feuchtigkeit, aber immer noch gesättigt, überschreitet die Luft den Kamm des Gebirges, um nun eine nach abwärts gerichtete Bewegungskomponente anzunehmen. Die Luftmassen gelangen nun in Niveaus höheren Luftdruckes, verringern ihr Volumen und gewinnen an Wärme; die relative Feuchtigkeit wird geringer.

Man versteht nun die Behauptung, daß die Gebirge die wirkungsvollsten Kondensatoren des atmosphärischen Wasserdampfes sind, allerdings nur dann, wenn sie sich einer feuchten, vorherrschenden Windströmung entgegenstellen. Die Karte der Niederschlagsverteilung auf der Erdoberfläche gibt uns hierfür einige typische Beispiele*).

*) Bei Betrachtung der Niederschlagskarten dürfen wir aber auch andere wichtige Faktoren nicht außer acht lassen: Zunächst kommt die Abhängigkeit von der geographischen Breite durch das Auftreten gewisser niederschlagsreicher und niederschlagsarmer Gürtel zum Ausdruck, welche, allerdings wenig regelmäßig und auch vielfach unterbrochen, die Erde umspannen. Die engen Beziehungen zwischen Regenreichtum und allgemeiner Zirkulation der Atmosphäre bilden die Ursache für das Auftreten solcher niederschlagsreicher und -armer Zonen. Der Kalmengürtel, in welchem beständig eine aufsteigende Bewegung feuchter und sehr warmer Luft zu Wolkenbildung und Gewitterregen Anlaß gibt, bildet das regenreichste Gebiet der Erde. Von ihm nordwärts und südwärts vordringend, gelangt man in das Gebiet der Passate und der Roßbreiten, in welchem dank der absteigenden Luftbewegung im allgemeinen Trockenheit herrscht (Wüstengürtel). In noch höheren Breiten, in welchen westliche

Betrachten wir nun die Verhältnisse auf der Leeseite der Gebirge, also der Seite, die im Windschatten liegt, etwas näher, und zwar an einem konkreten Beispiel. Weht auf Grund der Luftdruckverteilung über Mitteleuropa eine südnördliche Strömung, so ist die Luft gezwungen, die Alpen zu übersteigen. Der in die oberitalienische Tiefebene abfallende Steilabhang der Alpen wird zur Luvseite, an der die feuchten und warmen Luftmassen des Mittelmeeres den größten Teil ihrer Luftfeuchtigkeit als Regen abgeben. Auf der Leeseite der Alpen tritt in den Tälern und weit hinaus ins nördliche Alpenvorland der Südwind als warmer, trockener, vom Alpenkamm häufig mit großer Heftigkeit herabstürzender Wind, als *sogenannter Föhn* auf.

Der Föhn wurde zuerst in der Nordschweiz näher studiert, und es ist wohl begreiflich, daß man ihn zuerst als einen von der Sahara kommenden Wind ansprach. Gegen diese Auffassung spricht aber nicht nur der verschiedene Verlauf der gleichzeitigen Witterungserscheinungen auf der Süd- und Nordseite des Gebirges, sondern auch die Beobachtung, daß in der Kammhöhe des Gebirges nichts von Trockenheit zu spüren und auch keine nennenswerte Temperatursteigerung bei Auftreten von Südwind zu konstatieren ist. Die außerordentlich hohe Wärme und die große Trockenheit der Luft ist auf die Föhntäler beschränkt und verliert sich mehr und mehr gegen das Alpenvorland hinaus.

In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die gleichzeitigen Temperaturablesungen während ausgesprochener Föhnwitterung längs der Gotthard-Straße wiedergegeben:

Bellinzona . . .	229 m	3,0°
S. Vittore	268 m	2,5°
Airolo	1172 m	0,9°
St. Gotthard . . .	2100 m	−4,5°
Andermatt . . .	1448 m	2,5°
Altdorf	454 m	14,5°

In Andermatt ist die Temperatur gleich der zu Vittore, das an der Luvseite des Gotthardstockes 1200 m tiefer liegt. Auf St. Gotthard selbst ist die Luftwärme nur wenig erhöht, ungemein stark aber in Altdorf. Während des Aufstieges von Bellinzona bis zur Kammhöhe des St. Gotthard kühlt sich die Luft im Durchschnitt um 0,4° C pro 100 m Erhebung ab, beim Abstieg von der Kammhöhe in das Tal von Altdorf erwärmt sich die Luft sehr nahe um 1° pro 100 m.

Der *Föhn hat also seine Grundeigenschaften, Wärme und Trockenheit, erst beim Herabstürzen von den Höhen in die Täler erhalten.*

Winde vorherrschend sind, treten wieder stärkere Niederschläge auf, doch sind diese Regengürtel weniger deutlich ausgeprägt, insbesondere über den Festländern. Die polaren Zonen, etwa von 75° ab, bilden wieder, soweit unsere lückenhaften Kenntnisse zu folgern lassen, ein niederschlagsärmeres Gebiet. Neben diesem Einfluß der allgemeinen Zirkulation kommt nun als weiterer Faktor für die Regenverteilung auf der Erdoberfläche, die Bodenbeschaffenheit in Betracht. Ausgedehnte Ebenen neigen stets zur Steppenbildung, hingegen vermehren Gebirge in allen Zonen den Niederschlagsreichtum. So entstehen die regenreichen Ufergebiete an der Westküste Nordamerikas und Skandinaviens, indem sich dort die nordamerikanischen Küstengebirge, hier die Skandinavischen Alpen den vorherrschenden Südwest- und Westwinden entgegenstellen und die feuchte, ozeanische Luft zum Aufsteigen zwingen. In Gegenden, wo der Wind periodischen Wechseln unterworfen ist, wird bald die eine, bald die andere Seite des Gebirges regenreicher (*Monsune*). Die stärksten Niederschläge werden aber immer dort zu finden sein, wo im Sommer warme ozeanische Luft gegen die Landerhebung getragen wird. Dem sommerlichen Südwestmonsun verdanken die Westküsten Vorder- und Hinterindiens, sowie das Gangestal am Südwestabhang des Himalaya ihren Regenreichtum. Der winterliche Nordostmonsun kommt aus kalten, trockenen Gegenden und führt nur zu geringfügigen Niederschlägen.

Bei der Schnelligkeit des Vorgangs findet die absteigende Luft nicht Zeit, Wasserdampf aufzunehmen, so daß sie bei der stets wachsenden Temperatur relativ sehr trocken wird.

Überall, wo ein Gebirgswall einer Luftströmung entgegensteht, müssen derartige Fallwinde entstehen, vorausgesetzt, daß das Gebirge hoch genug ist, um die aufsteigende Luft bis zum Kondensationsniveau emporzuführen. So tritt bei nordsüdlichem Druckgefälle in den südlichen Alpentälern der Nordföhn auf. Weiter seien erwähnt der Chinook an der Ostseite der Rocky Mountains und der warme Wind an der Küste von Grönland.

Die Eigentümlichkeiten dieser Fallwinde, hohe Luftwärme und Trockenheit, sind nicht immer gleich deutlich ausgesprochen, ja trotz der beim Herabsinken der Luftmassen eintretenden Erwärmung kann der Wind kalt erscheinen, wenn er aus einem sehr kalten Hinterlande stammt.

So tritt die Bora der istrischen und dalmatinischen Küsten ein, wenn ein intensives Druckgefälle von dem kalten Hinterlande nach dem warmen Adriatischen Meere sich ausbildet. Die Bora weht zeitweise mit außerordentlicher Stärke, oft in heftigen Stößen, Kälte verbreitend und an Trockenheit gegen die Küsten hin zunehmend. Ähnlich verhält es sich mit dem Mistral der Provence, der von den Cevennen herabkommt.

5. Die Klimate der Erde.

a) Klimatypen.

Vergegenwärtigen wir uns in Kürze auf Grund unserer bisherigen Ausführungen die Vorgänge, welche das Klima eines Erdstriches bedingen. Als Fundamentaleinheit des terrestrischen Klimas müssen wir die Solarkonstante betrachten, die nur von solaren Verhältnissen (Oberflächentemperatur der Sonne usw.) sowie von der Entfernung unseres Planeten vom Zentralgestirne abhängig ist. Für einen Planeten ohne Atmosphäre und mit vollständig homogenen Oberflächenverhältnissen wäre nach der Ermittlung der Solarkonstanten die Ableitung der Klimate für die verschiedenen Breiten ein rein rechnerisches Problem, sobald noch die physikalischen Eigenschaften der Oberflächensubstanz des Planeten der Sonnenstrahlung gegenüber bekannt sind. Das Vorhandensein einer Atmosphäre erschwert die Lösung des Problems schon in hohem Maße und gestattet nur noch eine Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse. Sobald aber, wie dies bei unserer Erde der Fall ist, die von Ort zu Ort verschiedenen physikalischen Eigentümlichkeiten der Planetenoberfläche die auffallende Sonnenstrahlung nach verschiedenen Gesetzen absorbieren, verteilen und umsetzen, ist jeder Versuch einer mathematischen Fassung des Klimaproblems von vornherein aussichtslos. Zunächst sind wir noch weit entfernt, die physikalischen Eigenschaften des Oberflächenmaterials unserer Erde und deren Einflüsse auf Witterung und Klima mit voller Klarheit zu erkennen. Wir müssen uns damit begnügen, die auffallendsten Eigenschaften der flüssigen und festen Erdoberfläche der Sonnenstrahlung gegenüber festzustellen, wobei die Frage des Wärmeumsatzes fast ausschließlich in Betracht kommt.

Wir haben im Verlaufe unserer Darstellung bereits die hauptsächlichsten Modifikationen kennen gelernt, welchen die klimatischen Elemente durch die Beschaffenheit der Erdoberfläche unterworfen sind. Die physikalischen Eigenschaften des Wassers und der festen Erdsubstanz bestimmen das Klima in

so bedeutendem Grade, daß man mit Recht von Klimatypen sprechen kann, die durch vorwiegend ozeanische oder festländische Einflüsse geschaffen sind. Diese Typen in zusammenfassender Weise zu charakterisieren, ist die Aufgabe der folgenden Erörterungen.

1. Land- und Seeklima.

In unmittelbarer Weise bestimmt die Oberflächenbeschaffenheit, Land oder Wasser, vor allem den thermischen Aufbau des Klimas. Zur präziseren Beurteilung dieses Einflusses gibt v. Hann[1]) folgende Tabelle, welche die Mitteltemperaturen der extremen Monate und des Jahres, sowie die jährliche Temperaturschwankung einer Reihe von Orten enthält, die ungefähr unter 52° Nordbreite in westöstlicher Richtung von der Küste des Atlantischen Ozeans landeinwärts gegen den eurasischen Kontinent liegen. Die Daten sind auf die gemeinsame Seehöhe von 100 m reduziert:

Länge	Valentia	Westdeutschland	Warschau	Kursk	Orenburg	Westsibirien	Temperaturdifferenz
	10,3° W	7,2° E	21,0° E	36,2° E	55,1° E	80,2° E	80,2° E–10,3° W
Januar	6,8	1,1	−4,3	−9,9	−15,4	−17,5	−24,3
Juli	14,6	17,3	18,5	19,8	21,6	22,6	+ 8,0
Jahr	10,1	9,3	7,2	5,2	3,3	2,9	− 7,2
Schwankung	7,8	16,2	22,8	29,7	37,0	40,1	+ 32,3

Valentia, an der Küste des Atlantischen Ozeans, weist die höchste Januartemperatur, die niedrigste Julitemperatur und die geringste Jahresamplitude auf. Je mehr man landeinwärts vordringt, desto niedriger fallen die Januar- und desto höher die Julitemperaturen aus; die Schwankung wächst demnach rasch an. Da aber die Temperaturerniedrigung im Januar viel bedeutender ist, als die Steigerung im Juli, so ergibt sich mit zunehmender Kontinentalität eine Abnahme der mittleren Jahrestemperatur.

Recht deutlich ergeben sich diese Verhältnisse aus der Betrachtung von Isothermenkarten für die extremen Monate, sowie für das Jahr. Man erkennt dann auch, daß die eben ausgesprochene Regel über die Wirkung der Kontinentalität manche Ausnahme erleidet. Beispielsweise nimmt die mittlere Jahrestemperatur in Nordamerika von der kalifornischen Küste gegen das Innere des Kontinentes zu, eine gemeinsame Wirkung des kalten Küstenstromes und des längs der Küste verlaufenden Gebirges. In den äquatorialen Kontinentalflächen der afrikanischen und australischen Wüsten nimmt die mittlere Jahrestemperatur ebenfalls landeinwärts zu, hingegen findet man im Stromgebiete des Amazonas und im afrikanischen Sudan relativ niedrige Jahrestemperaturen. Diese beiden Gebiete liegen unter dem Kalmengürtel, dessen starke Bewölkung und Regenreichtum im Verein mit der Wärmeausstrahlung und Verdunstung einer üppigen Vegetation eine abkühlende Wirkung äußern.

Gemeinsam ist dem Landklima unter allen Breiten eine große jährliche, und wir dürfen gleich beifügen, eine große tägliche Wärmeschwankung, während das Seeklima geringe Temperaturamplituden aufweist. Das Landklima hat extreme, das Seeklima hingegen gemäßigte (limitierte) Temperaturverhältnisse.

Aber nicht allein durch die Größe der jährlichen und täglichen Temperaturschwankung, sondern auch durch die Form der Temperaturkurve, vor allem der jährlichen, unterscheidet sich das Land- vom Seeklima. Der Einfluß der Meere äußert sich in einer nicht unbeträchtlichen Verspätung der jährlichen Extreme, so daß im ozeanischen Klima der Herbst wärmer wird als das Frühjahr. Das kontinentale Klima hingegen weist einen im Vergleiche zum Frühjahr kalten Herbst auf. Nur in den Gegenden, in welchen während des Winters eine starke Schneedecke anfällt, zu deren Abschmelzung im Frühjahr ein großer Teil der Sonnenstrahlung verbraucht wird, ergeben sich niedrigere Temperaturen im Frühling als im Herbst.

Im allgemeinen tritt im Kontinentalklima die höchste und tiefste Temperatur ungefähr einen Monat nach dem höchsten und tiefsten Sonnenstand, hingegen beträgt in ausgesprochen ozeanischem Klima die Verspätung der Extreme zwei und selbst drei Monate. Beim täglichen Temperaturgang treten wegen der Kürze der ganzen Periode die entsprechenden Erscheinungen weniger deutlich zutage.

Auch die unperiodischen Veränderungen der Temperatur sind über Land viel häufiger und intensiver als über dem Meere oder in der Nähe desselben.

Da die Verdunstung über den Ozeanen die Hauptquelle des atmosphärischen Wasserdampfes ist, so wird der absolute Feuchtigkeitsgehalt der Luft landeinwärts abnehmen. Durch die Luftströmungen, sowie durch sekundäre Quellen der Luftfeuchtigkeit, wie feuchten Boden, Binnenseen, die Vegetationsdecke usw. wird aber der Wasserdampfgehalt der Luft immer noch ziemlich hoch erhalten, zumal die Verdunstungsintensität landeinwärts zunimmt.

Der Wasserdampfgehalt der Luft ist bekanntlich auch von der jeweils herrschenden Temperatur abhängig, weshalb in den warmen tropischen Gegenden größere Mengen Wasserdampf in der Luft vorhanden sind als in höheren Breiten, wo überdies die jahreszeitlichen Schwankungen der Temperatur einen entsprechenden Gang der Luftfeuchtigkeit bedingen. Im Winter ist daher die Abnahme der absoluten Feuchtigkeit von der Küste nach dem Inneren der Kontinente deutlich ausgesprochen, hingegen zeigt sich in der warmen Jahreszeit der Wasserdampfgehalt im Innern der Kontinente gegen den an den Küsten nur wenig verändert.

Anders verhält es sich in bezug auf die relative Feuchtigkeit, die ja nicht nur vom Wasserdampfgehalte der Luft, sondern auch noch von der Temperatur derselben abhängig ist. Trotz eines geringen absoluten Feuchtigkeitsgehaltes kann die relative Feuchtigkeit sehr hohe Werte annehmen, wenn sehr tiefe Temperaturen bestehen. Deshalb ergibt sich bei den tiefen Wintertemperaturen über den Kontinenten eine hohe relative Feuchtigkeit, so daß diese häufig in der Richtung von der Küste gegen das Landinnere wächst. Hingegen ist im Sommer die relative Feuchtigkeit aus naheliegenden Gründen in den küstennahen Gebieten höher als über Kontinentalflächen.

Die Bewölkung nimmt, wie die relative Feuchtigkeit, zu der sie ja in engster Beziehung steht, in der Richtung gegen das Innere des Landes ab, namentlich im Sommer. Die Wolken treten zu dieser Jahreszeit über dem Lande vorwiegend als Haufenwolken in den ersten Nachmittagsstunden auf, als Folgeerscheinung der kräftig entwickelten vertikalen Luftströme. Häufig steigert sich deren Wirkung zur Gewitterbildung mit ergiebigem, aber kurz dauerndem Regen. Im Winter beobachtet man entweder ganz klare Tage oder durch niedrige Wolken oder Nebel ganz trübe Tage; gebrochene Bewölkung ist selten.

Auch die Menge und Häufigkeit der atmosphärischen Niederschläge nehmen im allgemeinen landeinwärts ab. Doch finden sich von dieser Regel zahlreiche Ausnahmen, die durch Bodenerhebungen, Stellung der Gebirgszüge gegen feuchte Luftströme und andere Ursachen geschaffen sind. Deutlicher tritt der Einfluß der Tages- und Jahreszeit auf die Niederschlagbildung in die Erscheinung. v. Hann[1]) sagt hierüber: „Ganz im allgemeinen darf gesagt werden, daß auf den Landflächen eine Tendenz zu Nachmittagsregen (in höheren Breiten gilt dies nur vom Sommerhalbjahr) und zu Sommerregen (auch Frühjahrsregen) besteht. Die Landflächen haben in allen Breiten vorwiegend Sommerregen. Über und in der Nähe der Wasserflächen besteht dagegen eine Tendenz zu Nachtregen und Winterregen. Auch für die Gewittererscheinungen gilt diese Regel. Für die Küsten mittlerer und höherer Breiten, wo die Winde nicht vom Lande auf die See hinaus gerichtet sind, gilt ferner der Satz: In jenen Jahreszeiten, in denen das Meer wärmer ist als das Land, haben die Küsten reichliche Niederschläge, umgekehrt sind sie in jenen Jahreszeiten, in denen das Land wärmer ist als das Meer relativ trocken. Das gleiche gilt auch für die tägliche Periode der Niederschläge.

Die Küsten, namentlich die Westküsten der mittleren und höheren Breiten, haben deshalb vorwiegend Herbst- und Winterregen, dagegen ein relativ trockenes Frühjahr."

Wie die stark ausgeprägte tägliche und jährliche Temperaturamplitude über dem festen Lande im Zusammenhang mit den wenig wechselnden Wärmezuständen der ozeanischen Oberflächen zu periodischen Zirkulationssystemen der Luft führen, das haben wir im vorigen Kapitel ausführlich dargelegt. Die Land- und Seewinde, ferner die Monsune verdanken ihr Entstehen der Nachbarschaft von Land und Meer. In gewissem Sinne kann man von einer Regulierung des Klimas durch solche periodischen Strömungen sprechen, die den Übergang von dem einen zum anderen Klimatyp stetiger gestalten und in den von ihnen überstrichenen Gebieten ozeanischen und kontinentalen Klimacharakter vermischen.

Die Windstärke ist im allgemeinen über dem Meere größer als an den Küsten und im Landinnern. Die zahlreichen Unebenheiten des festen Bodens stellen sich den Luftströmungen hindernd in den Weg und mindern ihre Geschwindigkeit bis in ziemlich bedeutende Höhen hinauf. Während aber über dem Meere eine tägliche Periode der Windgeschwindigkeit kaum nachzuweisen ist, findet man eine solche landeinwärts immer deutlicher ausgesprochen. Das Land verstärkt die Windgeschwindigkeit bei Tag und schwächt sie bei Nacht. Auf ausgedehnten Ebenen verstärkt sich der Wind in den Nachmittagsstunden oft bis zur Sturmesstärke, schläft aber abends wieder ein. Auch in Mitteleuropa sind solche um die ersten Nachmittagsstunden auftretende Bodenwinde (sie reichen kaum höher als 100 m) wohl bekannt.

Wie die Windstärke im allgemeinen, nimmt auch die Häufigkeit der Stürme, abgesehen von Gewitterböen, mit dem Vordringen in das Innere der Kontinente ab.

Zusammenfassend können wir sagen, daß sich das Seeklima durch größere Regelmäßigkeit der Temperaturverhältnisse, höhere Luftfeuchtigkeit, stärkere Bewölkung, niederschlagsreichere Winterhalbjahre und größere Windgeschwindigkeiten auszeichnet. Erwähnenswert ist noch die Armut der Seeluft an Staub und sonstigen Verunreinigungen; hingegen findet man öfters Spuren von Salz in ihr.

Hingegen weist das Landklima große Temperaturgegensätze zwischen Tag und Nacht, sowie Sommer und Winter auf, wie überhaupt fast alle meteorologischen Elemente größeren Schwankungen

unterworfen sind. Die mittlere Windstärke ist geringer, der Niederschlag, insbesondere in der kalten Jahreszeit, weniger häufig, die Luft trocken und oft staubreich.

In extremster Form treten die Eigentümlichkeiten des Landklimas in den Wüstengebieten auf. Und doch nähert sich gerade dieser extreme Klimatyp in einer Beziehung dem Seeklima, zu dem es im allgemeinen die größten Gegensätze aufweist. Die Luft ist hier wie dort frei von Krankheitskeimen, für welche die Wüste keinen geeigneten Nährboden darbietet. Auch die bakterientötende Kraft des Sonnenlichtes, das hier ungehindert durch Bewölkung und nur durch den Staubgehalt der unteren Luftschichten geschwächt, niederstrahlt, kommt hier vielleicht in Betracht. Aber auch in den Wüstengegenden kann es gelegentlich zu starker Bewölkung, ja zu heftigen Regengüssen kommen, die oft zu lokalen Überschwemmungen führen, da es an Rinnsalen für das Wasser fehlt*).

Sehr unklare Vorstellungen bestehen vielfach über die Wirkung des Waldes auf das Klima. In einer eingehenden Studie über die klimatische Bedeutung des Waldes gelangt Schwappach**) zu folgenden sicher gestellten Ergebnissen: Die mittlere Temperatur der Waldluft ist im Jahresdurchschnitt von jener des unbewaldeten Geländes unter sonst gleichen Bedingungen kaum verschieden, wohl aber werden durch die Bewaldung die Temperaturextreme abgeschwächt. Eine Wirkung des Waldes in dieser Beziehung auf die weitere Umgebung erscheint ausgeschlossen. Während des Sommerhalbjahres und darüber hinaus ist der Waldboden kühler als der freigelegene, im Winter dagegen ein wenig wärmer. Die absolute Feuchtigkeit der Waldluft und der Luft im Freien ist nahezu gleich groß, die relative Feuchtigkeit der ersteren dagegen, namentlich im Sommer, etwas größer. Die Jahresmenge der Niederschläge über bewaldetem und unbewaldetem Gelände zeigt keine nennenswerten Unterschiede. Die reichlicheren Angaben der Regenmesser auf bewaldetem Gelände sind lediglich eine Folge des Windschutzes. Der Wald übt einen beruhigenden Einfluß auf die ihn durchstreichenden Luftströmungen aus; diese Wirkung erstreckt sich unter günstigen Verhältnissen bis auf nahezu 2 km über das hinter dem Walde gelegene, unbewaldete Gelände. Hier ist beizufügen, daß die den Wald durchdringenden Luftmengen von einem großen Prozentsatz ihres Staubgehaltes befreit, sozusagen filtriert werden. Der würzige Geruch der Waldluft, der speziell dem Vorhandensein wohlriechender ätherischer Öle in Nadelholzwäldern zu danken ist, übt außerdem einen erfrischenden Einfluß auf das Nervensystem des Menschen aus.

Neben dem extremen Landklima inmitten der ausgedehnten Kontinente und dem ausgesprochenen Seeklima auf kleinen und flachen ozeanischen Inseln, treffen wir alle möglichen Übergangsformen des Klimas an, die bald mehr an das eine, bald mehr an das andere Extrem anklingen. So ist den Küsten der Kontinente in höheren Breiten ein deutlicher klimatischer Unterschied eigentümlich: die Ostküsten sind überall erheblich kälter als die Westküsten. Die Erklärung ergibt sich aus den bereits erwähnten Windverhältnissen. Im Winter weht der kalte Kontinentalwind ungeschwächt über die östlichen Küstengebiete, während die westlichen Küsten vorwiegend unter dem Einflusse ozeanischer

*) Von klimatischer Bedeutung, auch für die weitere Umgebung, sind die trockenen und warmen Wüstenwinde. So sendet die Sahara den Khamsin nach Ägypten, den Harmattan nach Oberguinea und über weite Meeresflächen den Leste nach Madeira und den Kanarischen Inseln, den Levèche an die spanische Ostküste und den Scirocco nach Sizilien. Bekannt ist auch der Samum im mittleren und nördlichen Arabien, sowie die Wüstenwinde, welche aus dem Inneren Australiens wehen und Lufttemperaturen bis zu 52° zur Folge haben ([illegible]).

Westwinde stehen. In der warmen Jahreszeit stehen beide Küsten unter dem Einflusse kühler ozeanischer Winde. So erhalten die Ostküsten kalte Winter und kühle Sommer, die Westküsten hingegen milde Winter und kühle Sommer. Der Effekt ist eine Erniedrigung der mittleren Jahrestemperatur an den östlichen Küsten. Selbstverständlich rufen die winterlichen Landwinde an den Ostküsten auch in bezug auf die übrigen klimatischen Elemente eine starke Annäherung an das Kontinentalklima hervor. Alle diese Einflüsse finden sich natürlich nur in den Breiten, in welchen deutlich voneinander unterschiedene Jahreszeiten auftreten, mit dem Vordringen in südliche Breiten werden die klimatischen Gegensätze der östlichen und westlichen Küsten immer geringer und verschwinden schließlich unter 30° Breite völlig.

In den tropischen und subtropischen Breiten kehrt sich sogar das Verhältnis um, die Ostküsten weisen höhere Temperaturen auf als die Westküsten. Wir haben es hier mit der Wirkung eines hochwichtigen klimatischen Faktors, der Meeresströmungen, zu tun. Nach den neueren Untersuchungen steht fest, daß die Meeresströmungen durch die vorherrschenden Winde bedingt werden und daß also die Richtung der Meeresströme mit derjenigen der vorherrschenden Winde im allgemeinen zusammenfällt. In den Passatgebieten finden wir die mächtigen äquatorialen Weströmungen der Ozeane, die durch die äquatoriale Gegenströmung getrennt sind. An den Ostküsten der Kontinente biegt die Strömung nach den höheren Breiten aus und trägt diesen das warme Wasser der tropischen Meere zu. Im Gebiet der vorherrschenden Westwinde fließt auch die Meeresströmung gegen Osten, bespült die westlichen Kontinentalküsten und treibt dann als rückkehrende kalte Strömung wieder den tropischen Ozeanen zu.

Zu welch bedeutungsvollem Einfluß auf die klimatischen Verhältnisse der Küsten und des Hinterlandes die Meeresströmungen gelangen, dafür bietet uns gerade Nordwest-Europa ein hervorragendes Beispiel. Dem Einflusse des warmen Golfstromes ist es zu danken, daß dortselbst die Wintertemperaturen relativ sehr hohe sind. Die warme Meeresströmung im Verein mit den vorherrschenden Westwinden verursacht an der norwegischen Küste noch positive Temperaturmittel in gleicher Breite, in welcher in anderen Erdräumen die Strenge des Winters die tiefsten beobachteten Frostgrade schafft. Beispielsweise verzeichnet Ona an der norwegischen Küste in 63° Nordbreite eine mittlere Januartemperatur von + 3° C, während in gleicher Breite im Innern Nordamerikas etwa − 29°, in Ostsibirien sogar − 40° sich ergeben.

2. Höhen- und Gebirgsklima.

Da die meteorologischen Elemente mit der Erhebung in vertikaler Richtung sowohl ihrem Betrage wie auch ihrem zeitlichen Verlaufe nach raschen und beträchtlichen Änderungen unterworfen sind, so müssen hochgelegene Orte klimatische Verhältnisse aufweisen, welche von denen der tieferen Lagen wesentlich verschieden sind. Dabei erfolgt die Veränderung des Klimas bei vertikaler Erhebung zwar stetig, aber sehr rasch, so daß man beim Ersteigen eines genügend hohen Tropenberges auf engstem Raume fast alle Formen des terrestrischen Klimas durchmessen kann.

Die Abnahme des Luftdruckes mit der Höhe setzt dem dauernden Aufenthalte des Menschen bestimmte, allerdings sehr variable Grenzen. Wir haben gehört, daß in Höhenlagen über 3500—4000 m für die meisten Personen die Erscheinungen der Bergkrankheit auftreten, deren Ursache in einer ungenügenden Sauerstoffversorgung des Blutes in der stark verdünnten Luft zu suchen ist. Man unterscheidet häufig das dem Menschen im allgemeinen unzuträgliche Höhenklima der Regionen über

3000—4000 m von dem Gebirgsklima der geringeren Erhebungen, das dem Wohlbefinden des Menschen in hohem Grade günstig ist*).

Einer nicht zu unterschätzenden Wirkung der Luftdruckabnahme mit der Höhe haben wir noch zu gedenken. Bei der gleichen relativen Feuchtigkeit, Temperatur und Windstärke ist die Verdunstung auf den Höhen der Gebirge viel stärker als in den Niederungen wegen des verminderten Luftdruckes. In großen Höhen trocknet alles viel rascher aus, der Schweiß verdunstet rasch, die Haut wird trocken und spröde, das Durstgefühl gesteigert. Die Evaporationskraft des Hochgebirgsklimas ist durch den verminderten Luftdruck erheblich vergrößert.

Die Lufttemperatur nimmt mit steigender Höhe ab, und zwar im Durchschnitt um 0,5° pro 100 m Erhebung. Spricht man jedoch die Behauptung aus, daß das Bergklima kälter sei als das Klima der Niederungen, so ist dies nur unter gewissen Einschränkungen richtig. Nur die Lufttemperatur erfährt im allgemeinen eine Abnahme mit der Höhe, keineswegs aber die für unser Wärmegefühl maßgebende klimatische Temperatur. Da nämlich die Mächtigkeit der Atmosphärenschichten, die durch Zerstreuung und teilweise Absorption die durchdringende Sonnenstrahlung schwächen, mit zunehmender Höhe geringer wird, muß die Intensität der Einstrahlung**) wachsen. Die rasche Abnahme des Wasserdampfgehaltes der Luft mit der Höhe, spielt dabei eine ausschlaggebende Rolle, hat doch gerade der Wasserdampf den erheblichsten Einfluß auf die Absorption, namentlich der weniger brechbaren Strahlen vom Gelb bis über Rot hinaus. Die gesteigerte Strahlungsintensität der Hochlagen macht den Aufenthalt im Freien selbst bei sehr niedrigen Lufttemperaturen noch möglich, vorausgesetzt, daß stärkere Luftströmungen fehlen. Windgeschützte Hochtäler bieten deshalb viel günstigere Aufenthaltsbedingungen als freiliegende Hochflächen, an denen selbst an sonnigen Tagen frische Winde recht häufig sind.

Wir kommen damit zu einem sehr wichtigen Faktor des Gebirgsklimas, zur sogenannten Exposition. Dieselbe spielt eine entscheidende Rolle bei allen Fragen der Insolation und bedingt die große Mannigfaltigkeit der klimatischen Verhältnisse in geringen Entfernungen. Diejenigen Hänge, welche während der längsten Zeit von den Sonnenstrahlen unter einem möglichst steilen Winkel getroffen werden, weisen die günstigste Exposition auf. In unseren Breiten sind dies die Südhänge.

*) Häufig teilt man auch die klimatischen Kurorte nach ihrer Höhenlage in bestimmte Gruppen. Man unterscheidet die Orte

1. der binnenländischen Ebenen, Täler, Kessellagen und Höhen bis 400 m über dem Meere;
2. der mäßigen Höhen von 400—800 m Seehöhe;
3. der Höhen unter alpinem Klimaeinfluß von 800—900 m Seehöhe;
4. der eigentlichen Hochlagen in über 900 m Meereshöhe. Alpenkurorte.

Andere Autoren fixieren in etwa 1200 m die Grenze zwischen Mittelgebirgs- und Hochgebirgsklima.

) Insbesondere ist eine starke Zunahme des ultravioletten Teiles der Sonnenstrahlung in größeren Höhen zu konstatieren. Elster und Geitel*) fanden folgende Verhältniszahlen für die Zunahme der ultravioletten Strahlung mit der Höhe:

Ort	Wolfenbüttel	Kolm Saigurn	Sonnblick	Obere Grenze der Atmosphäre
Höhe, Meter	80	1600	3100	—
Ultr. Strahl.	28	72	94	236

Die Zunahme der Intensität der ultravioletten Strahlung ist wohl die Ursache der starken brennenden und verbrennenden Wirkung der Sonnenstrahlung auf die menschliche Haut, wobei reflektierte Strahlung (bei Vorhandensein einer Schneedecke) und die Lufttrockenheit noch erheblich mitwirken.

Der ultraviolette Teil der Sonnenstrahlung ist ein sehr wirksames bakterientötendes Mittel

welche unvergleichlich mehr Wärme und Licht zugeführt erhalten als Nordabdachungen, welche nur kurze Zeit, und dann nur von sehr schräg auffallenden Sonnenstrahlen betroffen werden. West-östlich verlaufende Täler sind günstiger exponiert als süd-nördlich streichende, die einer längeren Beschattung unterliegen. Sehr bedeutend ist der Einfluß der Exposition auf die Bodentemperatur und damit auf das Gedeihen der Vegetation. „Wenn die Südgehänge im ersten Frühlinge schon saftig grünen, können die Nordhänge noch im tiefsten Winter liegen. Im Spätsommer leuchten die sonnseitigen Abhänge im warmen Gelb der reifenden Getreidefelder, während die Nordhänge in dunklen Nadelwald gekleidet sind" (v. Hann)[1].

Dieselben Voraussetzungen, welche eine verstärkte Insolation zur Folge haben, also die Verdünnung und Reinheit der Luft, sowie ihr verminderter Wasserdampfgehalt, bedingen aber auch eine vermehrte Wärmeausstrahlung. Die Ausstrahlung wächst sogar rascher mit der Höhe als die Insolation, und da sie ununterbrochen fast in gleichem Maße vor sich geht, die Sonnenstrahlung dagegen nur untertags wirksam ist, so ist es wohl verständlich, daß die Temperatur mit der Höhe abnimmt. Ganz außerordentlich tiefe Temperaturgrade weist der schneebedeckte Boden hoher Lagen in klaren Nächten auf.

Wir wissen bereits, daß die normale Temperaturabnahme beim Anstieg gegen die Gebirge häufigen zeitlichen und örtlichen Störungen unterworfen ist. Dieselbe erfolgt nachts und im Winter viel langsamer als untertags und im Sommer. Während heiterer Nächte und im Winter bei windstiller Witterung bildet sich dann die sogenannte Temperaturumkehr aus (vgl. Seite 459 u. 461), und zwar stellenweise mit solcher Regelmäßigkeit und Intensität, daß dieselbe klimatische Bedeutung erlangt. In den Talbecken Kärntens prägte der Volksmund das Wort: „Steigt man im Winter um einen Stock, so wird es wärmer um einen Rock." Nach unseren früheren Erörterungen ist es klar, daß für die Entwicklung der Temperaturumkehr diejenige Jahreszeit die günstigste ist, welche die längsten Nächte aufweist, also November, Dezember und die erste Hälfte des Januar. Als Beispiel einer mit großer Regelmäßigkeit auftretenden Temperaturumkehr führt v. Hann[1]) die mittleren Wintertemperaturen folgender Orte an, die man passiert, wenn man von Klagenfurt aus an den westlichen Abhängen der großen Saualpe im Görtschitztal aufwärts geht:

Ort	Höhe	mittl. Wintertemperatur
Klagenfurt	440	−4,6
Eberstein	570	−3,5
Hüttenberg	780	−2,8
Lölling, Tal	840	−1,6
Lölling, Berghaus .	1100	−1,5
Stelzing	1410	−3,2

Die Erscheinung der Temperaturumkehr reicht vom Boden aus ungefähr 700 m hinauf, dann tritt von 1100–1410 m Höhe der normale Temperaturgradient auf. Die Erklärung des Phänomens haben wir bereits in einem früheren Kapitel (S. 459 u. 461) gegeben. Daß sie nicht eine Folge günstigerer Besonnungsverhältnisse der höheren Lagen ist, geht schon daraus hervor, daß sie nachts in stärkster Entwicklung nachzuweisen ist.

Der tägliche Gang der Temperatur zeigt in Gebirgsländern lokale und allgemeine Modifikationen. Die lokalen Einflüsse sind mannigfacher Natur; Exposition und Bodenbeschaffenheit, das Auftreten lokaler Winde und andere Umstände bestimmen die tägliche Temperaturperiode in hohem Maße.

Die allgemeinen Modifikationen, welche die tägliche Temperaturkurve unter der Einwirkung verschiedener Geländeformen erleidet, faßt Woeikof[2]) in folgender,

bereits an früherer Stelle erwähnten Regel zusammen: eine konvexe Oberfläche (Hügel, Berg) ist eine Ursache, welche die tägliche (und jährliche) Amplitude der Temperatur verkleinert, eine konkave Oberfläche (Tal, Mulde) vergrößert dagegen die tägliche (sowie die jährliche) Amplitude der Temperatur. Tallagen, insbesondere Hochtäler weisen daher eine erheblich größere Tagesschwankung der Temperatur auf als benachbarte Orte der Ebene. Hochlagen hingegen sind durch eine geringe tägliche Wärmeänderung gekennzeichnet, insbesondere dann, wenn sie möglichst isoliert aus der Umgebung emporstreben.

Die Abnahme der Temperaturamplitude mit steigender Seehöhe ist auch die hervortretendste Eigentümlichkeit des jährlichen Wärmeganges im Gebirge*). Das thermische Klima der Höhen nähert sich dem Küstenklima aber nicht nur durch die Abstumpfung der Temperaturextreme, sondern auch durch eine Verspätung des Eintrittes der Extreme. Namentlich verzögert sich in unseren Breiten der Eintritt des jährlichen Temperaturminimums gegen den Februar, ja selbst bis zum März, so daß im Frühjahr der Temperaturunterschied zwischen Berg und Niederung am bedeutendsten ist. Der größte Teil der durch die Sonnenstrahlung zugeführten Wärme wird auf den Höhen zur Schmelzung der noch vorhandenen Schneemassen verbraucht, kommt also für die Erwärmung der Luft nicht in Betracht.

Die interdiurne Veränderlichkeit der Temperatur ist im allgemeinen auf den Höhen etwas größer als in den Tälern, ausgenommen zur Zeit des stärksten Temperaturanstieges, also im Spätfrühjahr und im Frühsommer. Dieses Resultat ist abgeleitet aus den Beobachtungen von Säntis, Zugspitze und Sonnblick einerseits, Innsbruck anderseits, gilt also streng nur für das Alpengebiet.

Der Wasserdampfgehalt der Luft nimmt mit der Höhe sehr rasch ab, viel rascher als der Luftdruck. In einer Seehöhe von 2000 m hat man schon die halbe Wasserdampfmenge der Atmosphäre unter sich, während der Luftdruck erst zwischen 5000 und 6000 m den halben Betrag des Druckes an der Erdoberfläche erreicht.

A. Huber[36]) berechnete folgende Werte der mittleren absoluten Feuchtigkeit an den Stationen Partenkirchen (716,8 m), Hohenpeißenberg (994,1 m) und Zugspitze (2962,2 m):

	Winter	Frühjahr	Sommer	Herbst	Jahr
Partenkirchen	3,4	5,3	10,2	6,7	6,5
Hohenpeissenberg	3,3	4,9	8,2	6,1	5,7
Zugspitze	1,6	2,5	4,6	2,8	3,1

Aus diesen Zahlen ergibt sich zugleich die Tatsache, daß im allgemeinen der jährliche Gang des Wasserdampfgehaltes der Luft in den Höhen nicht verschieden ist von jenem in den Niederungen. Die tägliche Periode des Dampfdruckes weist in den ersten Nachmittagsstunden eine rasche Steigerung des Feuchtigkeitsgehaltes auf. Am trockensten ist die Luft in den Morgenstunden.

Über die Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit von der Höhe lassen sich bestimmte Gesetze kaum aussprechen. Nach den Beobachtungen auf dem Sonnblickgipfel tritt das Minimum der relativen Feuchtigkeit während des ganzen Jahres in den Vormittagsstunden zwischen 8 und 9 Uhr ein, das Maximum im Winter nach Mittag, in den übrigen Jahreszeiten am Abend zwischen 8 und 10 Uhr. Auch die Beobachtungsergebnisse anderer Bergstationen liefern einen ähnlichen täglichen Gang der relativen Feuchtigkeit. In bezug auf den jährlichen Gang ist zu konstatieren,

*) Dieser Satz gilt eigentlich nur für mittlere und höhere Breiten, während in den Tropen, wo es ausgesprochene Jahreszeiten nicht gibt, die jährliche Wärmeschwankung nur in geringem Maße oder selbst gar nicht mit der Höhe abnimmt.

daß auf hohen Bergen in Mitteleuropa der Winter die trockenste und heiterste Jahreszeit, Frühling und Sommer die feuchtesten und trübsten Zeiten sind. Es darf aber nicht verschwiegen werden, daß diese Regeln mannigfache Ausnahmen aufweisen und nur von untergeordneter klimatischer Bedeutung sind.

Die charakteristische und allen Beobachtungsstellen gemeinschaftliche Eigentümlichkeit der Feuchtigkeitsverhältnisse größerer Gebirgshöhen ist die rasche Veränderlichkeit und der größere Abstand der Extreme des Wasserdampfgehaltes. Auf- und niedersteigende Luftströme spielen hierbei eine entscheidende Rolle. Wenn auch diese Luftströmungen nicht als deutlich fühlbare Winde in die Erscheinung treten, so erkennt man ihr Vorhandensein doch deutlich an den meteorologischen Folgeerscheinungen. Die untertags längs der Gebirgsabhänge aufsteigenden Luftmassen führen den Wasserdampf der unteren Schichten, vermehrt um die Verdampfungsmengen der oft mit reicher Vegetation bestandenen Berghänge, in die Höhe, so daß oben die Feuchtigkeit steigt, während es im Tale trockener (relativ) wird. Mit dem Aufsteigen der Luftmassen ist Abkühlung verbunden, die enthaltene Feuchtigkeit kondensiert zu Wolken, welche über dem Gebirge sich bilden oder auch die Gipfel selbst einhüllen. Gegen Abend steigt die Bergluft zu Tale und führt auch die Feuchtigkeit wieder mit in die Tiefe. Die Luft wird in der Höhe trockener, die Wolken werden allmählich aufgezehrt, im Talgrunde bilden sich mitunter leichte Nebel. Derart entspricht den periodischen Berg- und Talwinden der Gebirge auch ein periodischer Wechsel der Feuchtigkeit von unten nach oben und umgekehrt, der nicht selten durch Wolken- und Nebelbildung augenfällig in die Erscheinung tritt. Voraussetzung zur Ausbildung dieser periodischen Vorgänge ist die kräftige Entwicklung der Gebirgswinde, die nur bei heiterem Wetter und starker Insolation stattfindet.

Man versteht nun auch ohne weiteres den täglichen und jährlichen Verlauf der Bewölkung. Zur Zeit der kürzesten Tage (November bis Februar), an welchen die Konvektionsströme am wenigsten mächtig sind, sind die Mittagsstunden auf Berggipfeln am sonnigsten, hingegen um die Zeit des Sonnenhochstandes, wenn die starke Erwärmung des Bodens einen kräftigen vertikalen Luftaustausch bedingt, am dichtesten bewölkt. Die Herbst- und noch mehr die Wintermonate sind auf den Höhen oft durch langandauerndes klares Wetter ausgezeichnet, während die Täler und Niederungen unter einer tiefen Wolkendecke oder in dichtem Nebel liegen. Der Sonnenreichtum dieser Jahreszeit macht die Hochlagen, insbesondere die windgeschützten Hochtäler, zu klimatischen Kurorten ersten Ranges.

An Tagen, an welchen die vertikalen Luftströme besonders kräftig ausgebildet sind und bedeutende Wasserdampfmengen in den höheren Atmosphärenschichten zur Kondensation bringen, kommt es wohl um den Berggipfel zu nachmittägigen Gewittern, die mitunter von starken Regengüssen, Graupel- und Hagelfällen begleitet sind. Aber nicht diesen Niederschlägen verdanken die Gebirge ihren Ruf als wirksamste Kondensatoren des atmosphärischen Wasserdampfes, sondern jenen, die entstehen, wenn ein gegen die Front des Gebirges anströmender feuchter Wind zum Emporsteigen gezwungen wird. Die physikalischen Vorgänge, welche zur Auslösung solcher orographischer Niederschläge an der Luvseite eines Gebirges führen, haben wir bereits ausführlich dargelegt.

Die meisten Gebirge weisen eine nasse und eine trockene Seite auf und werden dadurch, und weil auch andere klimatologische Elemente beim Überschreiten der Kammhöhe oft einem raschen, ja sprunghaften Wechsel unterworfen sind, zu bedeutungsvollen Wetter- und Klimascheiden. Oft hängen an der

Luvseite des Gebirges schwere Wolken bis tief herunter und ergießen über das Vorland lang währende und ergiebige Niederschläge, während auf der Leeseite der Föhn aus den Tälern in die Niederung braust, Wärme und Trockenheit mit sich führend.

Wir müssen unterscheiden zwischen den Gebirgen, welche einer beständigen Luftströmung unterworfen sind und solchen, über denen ein periodischer oder aber auch ein unperiodischer, regelloser Wechsel der Windströmungen vor sich geht. In den Passatgebieten ist die östliche Seite gebirgiger Inseln feucht, die westliche trocken, in den höheren Breiten, in welchen westliche Winde vorherrschen, werden dagegen die Westabhänge der Gebirge zur regenreichen Luv-, die Osthänge zur regenarmen Leeseite. Da aber die Westwinde der höheren Breiten keineswegs mit der gleichen Beständigkeit wehen wie die Passate, so ist der unter vorwiegend föhnigem Witterungseinschlage zustande kommende trockene Klimatyp der Ostseite des Gebirges weniger deutlich ausgeprägt. In Gebirgen, welche, wie die Alpen, im Süden bevorzugter Depressionsbahnen liegen und daher in kurzer Zeit von Winden der verschiedensten Richtungen überstrichen werden, wird jede Gebirgsseite bald zum Lee, bald zum Luv. Die Witterung weist dann den Charakter des Unbeständigen auf, der Unterschied einer nassen und trockenen Seite verschwindet. Immerhin genießen die südlichen Alpentäler durch den Schutz gegen rauhe Nord- und feuchte Westwinde ein Klima, das gegen die Lagen am Nordfuße des Gebirges erheblich begünstigt erscheint.

In Gebieten, welche der Herrschaft des Monsuns unterliegen, wechselt die Luv- und Leeseite mit der jährlichen Periode der Windrichtung. Die Luvseite des feuchtwarmen Seemonsuns wird, wie wir dies bereits erwähnt haben, zur niederschlagsreichen Gebirgsseite.

Ganz allgemein kann man von einer Zunahme der Niederschlagsmengen mit der Höhe sprechen, doch ist das Maß dieser Zunahme in hohem Grade von örtlichen Voraussetzungen abhängig, so daß keine allgemeinen diesbezüglichen Gesetze aufgestellt werden können. Bei höheren Gebirgen reicht die Zunahme der Niederschlagsmenge nur bis zu einer gewissen Höhenstufe, um mit dem weiteren Emporsteigen wieder in Abnahme überzugehen. Die Höhe dieser sogenannten Maximalzone des Niederschlages unterliegt wiederum großen örtlichen und zeitlichen Schwankungen.

Wo in normaler Lage die in der kälteren Jahreszeit angefallene Schneedecke durch die Sonnenwärme nicht mehr zum Abschmelzen gebracht werden kann, dort verläuft die Grenze des ewigen Schnees. Oberhalb dieser Schneelinie herrscht Anhäufung, unterhalb Abschmelzung vor. Die Schneelinie fällt nicht mit einer bestimmten Höhenlinie zusammen, da auch hier verschiedene Faktoren, wie die Lage an der Sonnen- oder Schattenseite eines Gebirges, Exposition und vorherrschende Windrichtung bestimmend einwirken.

Eine zusammenfassende kurze Charakterisierung des Gebirgsklimas läßt sich kaum geben. Unzählig, wie die Terrainformen der Gebirgsländer, sind die Modifikationen des Klimas.

b) Die Klimagürtel der Erde

Bei der Darlegung des solaren Klimas ergab sich, daß die einem Orte innerhalb eines bestimmten Zeitabschnittes zugestrahlten Energiemengen nur von der geographischen Breite dieses Ortes abhängig sind. Hieraus ergeben sich unter Zugrundelegung irgend eines Einteilungsprinzips durch Breitekreise unserer Erde abgegrenzte

Klimazonen, ganz ähnlich wie sie Ptolemäus definierte. Man unterscheidet heute noch die heiße Zone oder die Tropenzone zwischen den beiden Wendekreisen, die gemäßigten Zonen zwischen den Wendekreisen und den Polarkreisen und die kalten Zonen jenseits der Polarkreise. Irgend eine praktische, klimatische Bedeutung kommt dieser Zoneneinteilung nicht zu; wir erwähnen sie nur der Vollständigkeit halber*).

Ein Blick auf die Isothermenkarten genügt, um zu beweisen, daß die tatsächliche Verteilung des wichtigsten klimatischen Elementes, der Temperatur, keineswegs mit diesen aus rein astronomischen Verhältnissen abgeleiteten Zonen sich deckt. Die ungleiche Aufteilung von Wasser und Land, die Oberflächenverhältnisse der Festländer, Wind- und Meeresströmungen bestimmen den Verlauf der Isothermen in hohem Grade und lassen Beziehungen zu den solaren Klimazonen nur noch in den Hauptzügen erkennen. Insbesondere in höheren Breiten weichen die Zonen gleicher mittlerer Temperatur sehr erheblich von den Zonen gleicher Strahlungsmengen ab.

Supan[39]) kam zu einer Abgrenzung der Klimazonen nach dem Verlaufe der Isothermen und schlägt folgende Einteilung vor: Als die Polargrenzen der warmen Zonen gelten die Jahresisothermen von 20°. Sie fallen im großen und ganzen mit den Polargrenzen der Palmen zusammen und auch mit den Polargrenzen der Passate, die für die warmen Erdgegenden so charakteristisch sind.

Zwischen den Jahresisothermen von 20° und den Isothermen von 10° des wärmsten Monats breiten sich die gemäßigten Zonen aus. Die praktische Bedeutung dieser Grenzen beruht auf dem Umstande, daß die Sonnenwärme für die Entwicklung der Vegetation in erster Linie von Bedeutung ist. Wo die Mitteltemperatur des wärmsten Monats 10° nicht mehr erreicht, da ist Waldwuchs und Getreidebau ausgeschlossen.

Jenseits der 10° Isothermen des wärmsten Monats liegen die kalten Zonen.

Köppen[44]) hat bei der Aufstellung seiner Klimazonen nicht den Verlauf der Isothermen, sondern die Dauer gewisser Temperaturen, und zwar ohne Reduktion auf das Meeresniveau berücksichtigt. Er unterscheidet folgende Zonen:

1. Tropischer Gürtel, alle Monate heiß, über 20° C im Tagesmittel.
2. Subtropische Gürtel, 4 bis 11 Monate heiß, über 20°; 1 bis 8 Monate gemäßigt, unter 20°.
3. Gemäßigter Gürtel, 4 bis 12 Monate gemäßigt, 10—20°.
4. Kalte Gürtel, 1 bis 4 Monate gemäßigt, die übrigen kalt.
5. Polare Gürtel, alle Monate kalt, unter 10° C.

Vom pflanzengeographischen Standpunkte aus ist die Köppensche Einteilung sehr zutreffend. Wo beispielsweise die normale Dauer einer Temperatur von 10° weniger als einen Monat beträgt, kommen Bäume nicht mehr vor. Hingegen ist das Eichenklima, das mit der Kultur des Weizens nahe zusammenfällt, durch die Dauer einer Mitteltemperatur von 10° während vier Monate gekennzeichnet.

*) Die Haupteigenschaften dieser Zonen, die man treffend als Lichtzonen bezeichnet, schildert v. Hann[1]) folgendermaßen: „Die Tropenzone hat die geringste jährliche Variation der Sonnenstrahlung bei durchschnittlich größtem Ausmaß derselben. Die Sonne tritt an allen Orten wenigstens einmal in das Zenit. Der Polarzone kommt die geringste Jahressumme der Sonnenstrahlung zu und zugleich die größte Variation derselben vom Winter zum Sommer. Die Sonne bleibt überall im Winter wenigstens einmal durch volle 24 Stunden unter dem Horizont. Dafür gibt es im Sommer auch einen 24 stündigen Tag. Die gemäßigte Zone endlich nimmt die Mittelstellung zwischen diesen beiden Zonen ein, die Sonne tritt nirgends mehr in das Zenit, bleibt aber auch nirgends durch volle 24 Stunden unter dem Horizont.“

Herbertson[illegible]) gelangt, in richtiger Erkenntnis der großen klimatischen Bedeutung, welche neben den Temperaturen den Niederschlägen beizumessen ist, zur Aufstellung folgender Klimaregionen:

1. Die Polarzonen mit niedrigen Temperaturen und geringen, vorwiegend sommerlichen Niederschlägen.
2. Die kühlen gemäßigten Zonen:
   a) mit einer regnerischen Westküste;
   b) mit einer weniger regnerischen Ostküste.
      In den litoralen Gebieten fallen die Regen zu allen Jahreszeiten, das Maximum trifft auf den Herbst oder Winter.
   c) Innere (kontinentale) Area.
      Diese ist charakterisiert durch große Extreme der Temperatur und geringen Regenanfall im Frühsommer.
3. Die warmen gemäßigten Zonen:
   a) mit Winterregen im Westen;
   b) mit Sommerregen im Osten;
   c) mit geringen Regenmengen und weitabstehenden Temperaturextremen in der inneren Zwischenregion.
4. Die tropischen Wüsten mit großen Temperaturunterschieden, wenig oder keinem Regenfall.
5. Die intertropischen Regionen mit einer Regenzeit im Sommer.
6. Die äquatorialen Regengebiete mit zwei relativen Trockenperioden.

Je nach den Absichten, welchen man die Einteilung der Erdoberfläche in Klimagürtel zugrunde legen will, wird das eine oder das andere Prinzip der Abgrenzung fruchtbringender sein*). Auf alle Fälle muß man sich der Tatsache bewußt bleiben, daß die einzelnen Zonen keineswegs durch sichere und scharfe Grenzen voneinander geschieden sind. Der Übergang von der einen zur anderen Klimaform erfolgt allmählich und die Verteilung von Wasser und Land deformiert die einzelnen Gürtel sehr bedeutend.

Nichtsdestoweniger ist die Tendenz der zonalen Anordnung charakteristischer Klimaformen deutlich ausgesprochen. Auf welchem Meridiane wir auch vom Äquator gegen den Pol wandern, immer werden wir Gebiete überschreiten, denen eine präzis definierte Klimaform eigen ist. Die Erstreckung dieser Gebiete, die Schroffheit der Übergänge, die Intensität der einzelnen Erscheinungen werden mit den Meridianen wechseln, wobei wiederum in erster Linie die Aufteilung von Wasser und Land einflußreich ist.

Wenn wir in äquatornahen und niedrigen Breiten von einem tropischen, in mittleren Breiten von einem gemäßigten und in hohen Breiten von einem polaren Klima sprechen, so folgen wir einem althergebrachten Brauche, an dessen Stelle bis heute nichts Besseres von allgemeiner Geltung gesetzt wurde. Wir bleiben uns dabei der Bedeutung und Tragweite dieser Begriffe wohl bewußt und vergessen ins-

---

*) A. Penck[illegible]) hat eine neue Klassifikation der Klimate aufgestellt, die sich nach dem Schicksal des Niederschlags richtet.

Es werden folgende Hauptgruppen unterschieden:

a) Das humide Klima: Der Niederschlag überwiegt die Verdunstung; es entstehen Flüsse.
b) Das aride Klima: Die Verdunstung vermag die ganze Menge des Niederschlages und noch Wasser, das aus den Nachbargebieten zuströmt, aufzuzehren.
c) Das nivale Klima: Der schneeige Niederschlag überwiegt die Ablation, Gletscher sind die Folge.

besondere nicht, daß die Beziehungen unserer Klimagürtel zu den am Beginne dieses Abschnittes erwähnten Beleuchtungszonen sehr gelockerte sind.

Bei der nun folgenden allgemeinen Schilderung der terrestrischen Klimagürtel lehnen wir uns vielfach an Hettner[24] an, der bei der Klassifizierung der Klimate in erster Linie von der Zirkulation der Atmosphäre ausgegangen ist.

1. Das tropische Klima.

Die Tropenklimate gehören jenen Breiten unseres Planeten an, in welchen die solaren Verhältnisse den geringsten jährlichen Variationen unterworfen sind. Die Längen von Tag und Nacht unterliegen nur geringen Schwankungen, die Sonne weicht nur wenig vom Zenitalstande ab. Demzufolge ändern sich die von der Sonne im Laufe eines Tages zugestrahlten Licht- und Wärmemengen nur in geringem Grade, so daß Jahreszeiten im landläufigen Sinne nicht existieren. Die ablenkende Kraft der Erdrotation ist gering, so daß atmosphärische Störungen und deren Folgeerscheinung, unbeständiges Wetter, nicht aufkommen. Nur ausnahmsweise treten jene gefürchteten tropischen Zyklone auf, deren verheerender Sturmkraft nichts widersteht; doch ist deren Vorkommen an bestimmte Orte und Zeiten gebunden. Die tropischen Niederschläge sind zumeist Regen, welche um die Zeit des höchsten Sonnenstandes fallen. Wir unterscheiden

α) *Das Äquatorialklima.*

Demselben gehört der ganze Kalmengürtel an, das ist jene Zone, in welcher bei gleichmäßig hohen Temperaturen die aufsteigende Luft kräftige Bewölkung und häufige Regenfälle verursacht. Windstillen und schwache Winde, meist aus östlichen Richtungen, sind vorherrschend. Eine jährliche Schwankung der Temperatur ist kaum nachzuweisen, wo sie in die Erscheinung tritt, ist sie weniger vom Stande der Sonne als von den Regenzeiten abhängig. Über dem Meere ist auch die Tagesperiode der Temperatur verschwindend klein, über dem Inneren der Kontinente dagegen beträchtlich. Die Luftfeuchtigkeit ist sehr erheblich und im allgemeinen gleichfalls nur geringen zeitlichen Veränderungen unterworfen. Insbesonders die übergroße Feuchtigkeit und die geringe Luftbewegung rufen das Gefühl drückender Schwüle hervor.

Mit der wachsenden Seehöhe des festen Landes ändert sich natürlich der Grad der Wärme und alle davon abhängigen Erscheinungen. Nach Hettner[24] hat man auseinanderzuhalten:

a) Das heiße Land (Tierra caliente) bis zu 1000 m Erhebung. Alle Monate sind heiß über 20°. Hier herrscht das Klima des üppigsten tropischen Urwaldes mit zahlreichen Palmen, Epiphyten und Lianen.

b) Das gemäßigte Land (Tierra templada), von 1000 bis etwa 2000 m. Alle Monate sind warm, zwischen 15 und 20°. Der Wald ist schon etwas weniger üppig; an Stelle der Palmen treten die Baumfarren. Einige tropische Kulturpflanzen mit großem Wärmebedürfnis fehlen bereits.

c) Das kalte Land (Tierra fria) von 2000—3000 m. Alle Monate haben gemäßigte Temperaturen, zwischen 10 und 15°. Der Wald ist zwar noch immer grün, aber schon ziemlich dürftig. Zahlreiche tropische Pflanzen verschwinden und werden durch Gewächse der gemäßigten Zonen ersetzt.

d) Das Höhenklima von 3000 m aufwärts. Alle Monate sind kühl (unter 10°); meist hüllt dichter Nebel die Hochgebirge ein, aber gelegentlich herrscht sengender Prallsonnenschein. Der Wald verschwindet, wird zunächst durch Buschwerk, noch weiter oben durch Matten ersetzt. Die Schneelinie liegt in einer durchschnittlichen Höhe von 4000 m.

In größerer Entfernung vom Äquator wird die Wärmeschwankung etwas größer und bereits deutlich vom Stand der Sonne abhängig. Der Sommer ist meist heißer, der Winter gemäßigter, ohne jedoch eigentlich kühl zu sein und das Pflanzenleben nachhaltig zu beeinflussen. Viel deutlicher sind jedoch Jahreszeiten im Zusammenhang mit den Niederschlagsverhältnissen zu unterscheiden. Je weiter man sich vom Äquator entfernt, um so näher rücken die beiden äquatorialen Regenzeiten zusammen, so daß bald nur mehr eine sommerliche Regenperiode einer winterlichen Trockenperiode gegenübersteht.

Hettner bezeichnet die eben charakterisierte Klimaform als

β) *Tropisches Kontinental- und Monsunklima.*

„Der für dieses Klima typische Gegensatz der Jahreszeiten in bezug auf die Niederschläge prägt sich der ganzen Natur auf, kommt ebenso wohl in der Wasserführung der Flüsse, die im Winter oft ganz austrocknen, wie im Leben der Pflanzen zur Geltung, die im Winter, soweit sie nicht aus dem Boden Feuchtigkeit ziehen können, absterben oder ihr Laub abwerfen oder sich sonst gegen die starke Trockenheit schützen. Üppiger grüner Wald tritt hier nur noch an den Flußufern auf; sonst herrschen ein lichter Niederwald, Buschwerk und Graswuchs."

Nach der Dauer der Regenzeit hat man folgende Typen dieser Klimaform zu unterscheiden:

a) Die Regenzeiten der Gebirge, wo während des ganzen Jahres Regen fällt. Das Klima ähnelt dem Äquatorialklima in jeder Hinsicht am meisten, nur Charakter und Ergiebigkeit der Niederschläge sind anders.

b) Das Flachland in der Nähe des Äquators mit einer Regenzeit, die sich ungefähr über ein halbes Jahr erstreckt und ergiebige Niederschlagsmengen liefert. In dieser Regenzeit herrscht üppiges Pflanzenleben, das in der langen Trockenzeit zum Teil erstirbt.

c) Die Gebiete in größerer Entfernung vom Äquator, in denen die Regenzeit nur noch höchstens drei Monate währt. Das Pflanzenleben muß sich großer und langandauernder Trockenheit anpassen, hier ist das Gebiet der tropischen Steppen.

Mit der Erhebung über das Meeresniveau gelangt man selbstverständlich wieder in Gebiete mit verändertem thermischem Aufbau und damit auch mit unterschiedlichem Vegetationstypus.

Noch weiter polwärts vordringend, tritt man in diejenigen Klimazonen ein, denen die Passate ihre Eigentümlichkeiten aufprägen.

γ) *Das Passatklima.*

Die Passatregionen sind durch auffallend regelmäßige Windströmungen gekennzeichnet, die, weil sie aus höheren nach niederen Breiten wehen und wohl auch eine absteigende Tendenz der Luftbewegung aufweisen, ziemlich trocken sind. Die Bewölkung ist gering, Regen selten und nur an der Luvseite hochragender Gebirge

ergiebig. Über dem Lande, auf welchem die Passatwinde kaum mehr direkt nachweisbar sind, sind bei dem wolkenarmen Himmel die Tage sehr heiß, die Nächte kalt. Die Pflanzenwelt ist dürftig und der herrschenden Trockenheit angepaßt. In den besonders regenarmen Erdstrichen nimmt die Landschaft den Charakter der Halbwüste oder Wüste an.

2. Das gemäßigte Klima.

Den Übergang von den tropischen zu den gemäßigten Klimaformen bilden die subtropischen Klimate.

α) Das ozeanisch-subtropische Klima.

Im Sommer herrscht über den Meeresregionen dieser Klimazone die tropische Luftströmung der Passate, im Winter dagegen die außertropische der vorherrschenden Westwinde. Der Sommer ist dementsprechend trocken und heiß, der Winter dagegen feucht, aber mild. Wir finden also bereits deutlich zu unterscheidende Jahreszeiten, doch ist die Winterkälte noch nicht stark genug, das Pflanzenleben völlig zu unterbrechen.

β) Das kontinental-subtropische Klima.

Die Wirkung von Passatwinden in der warmen Jahreszeit verschwindet vollständig und sommerliche Regenfälle sind häufiger als solche im Winter. Hinsichtlich der Temperatur ist eine allmähliche Abstufung zu konstatieren, indem es mit dem Vordringen gegen die Pole, namentlich im Winter, kühler wird. Unperiodische Störungen des Wetters nehmen mit zunehmender Breite immer mehr überhand.

Wenn man das Klima der mittleren Breiten gemäßigt nennt, so hat dies nur in bezug auf die mittleren Jahrestemperaturen eine Berechtigung, die zwischen den gleichmäßig hohen Wärmegraden der Tropen und den andauernd niedrigen der Polarkalotten in der Mitte stehen. Im übrigen finden wir gerade in diesen Regionen die größten örtlichen und zeitlichen Unterschiede.

Das hervorstechendste Charakteristikum des gemäßigten Klimas ist die Ausbildung deutlich voneinander geschiedener Jahreszeiten. Der jährliche Gang der Insolation, der in hohem Grade durch die unterschiedlichen Tageslängen bestimmt ist, schafft nicht nur einen warmen Sommer und einen kalten Winter, sondern läßt auch noch deutliche Übergangsjahreszeiten, Frühjahr und Herbst, unterscheiden. Die stark ausgeprägte Periode der Licht- und Wärmezufuhr ist natürlich auch für das Pflanzenleben und alle davon abhängigen Erscheinungen bestimmend. Nicht mit Unrecht hat man bereits vorgeschlagen, an Stelle der gemäßigten Zone von einem Jahreszeitengebiet zu sprechen.

Noch ein weiterer Umstand unterscheidet das Klima der gemäßigten Zone von dem tropischen. Wir wissen bereits, daß die mittleren Breiten das Tummelgebiet jener atmosphärischen Störungen sind, welche unter dem Namen barometrischer Minima und Maxima in meist westöstlicher Richtung ununterbrochen über die Erdoberfläche hinziehen. Sie haben die Veränderlichkeit des Luftdruckes, der Temperatur, der Windrichtung und -stärke zur Folge, welche diesen Regionen eigen ist und den Begriff „wetterwendisch" geprägt hat. Diese Störungen folgen keiner bestimmten Periode und häufig genug wird von ihnen der normale Gang der meteorologischen Elemente völlig überdeckt.

γ) *Das ozeanische Klima der mittleren Breiten.*

Der Winter dieser Klimaform ist mild und feucht, wolken- und niederschlagsreich, der Sommer mäßig warm und ebenfalls feucht. Die jährliche Wärmeschwankung ist relativ gering.

δ) *Das binnenländische Klima der mittleren Breiten.*

Im Binnenlande sind die Winter kälter und trockener, die Sommer wärmer und niederschlagsreich, so daß die Jahresschwankung der Temperatur beträchtliche Werte annimmt.

In dem meerfernen Innern der Kontinente herrscht auch im Sommer ausgesprochene Trockenheit. Da in den gleichen Landstrichen die Winter äußerst streng sind, so ist die Entwicklung einer reichen Vegetation stark gehemmt. Es ist das Gebiet der Grassteppen oder Prärien, und Hettner bezeichnet dies in allen Kontinenten ausgebildete Klima auch als Präriénklima. Noch exzessiver ist das außertropische Trockenklima, das durch seine dauernde Trockenheit selbst zur Wüstenbildung führt. Von den tropischen Wüsten unterscheiden sich diese durch die strenge Winterkälte.

3. Das polare Klima.

Über das subpolare Klimagebiet, das noch deutliche Anklänge an das Klima der gemäßigten Breiten aufweist, gelangt man in jene hohe Breiten, in welchen die Sonne während des Winters sich überhaupt nicht mehr über den Horizont erhebt und während des Sommers nur geringe Höhe erreicht. Die während des Sommers zugeführte Wärmemenge ist zwar nicht unbedeutend, sie wird jedoch zum größten Teile verbraucht, um die Schnee- und Eismassen, die sich aufgehäuft vorfinden, zu schmelzen. In den polaren Gebieten besteht daher während des ganzen Jahres eine niedrige Temperatur. Bäume kommen nicht mehr fort, nur die den Tundren eigentümlichen niedrigen, der Kälte angepaßten Gewächse, Zwergsträucher, Flechten und Moose finden noch ihre bescheidenen Lebensbedingungen.

Die Jahresschwankung der Temperatur ist in den polaren Gebieten zwar bedeutend, sonst aber herrscht in den höchsten Breiten unserer Erde ein Klima, das in bezug auf Einförmigkeit dem Äquatorklima gleichkommt. Parry sagt[35]): „Es ist schwer, sich vorzustellen, daß zwei Dinge einander ähnlicher sein können als zwei Winter in den Polarregionen. Sobald einmal die Erde mit Schnee bedeckt ist, bleibt die traurige, weiße einförmige Decke ohne jede Unterbrechung durch Tauwetter nicht für Wochen und Monate, sondern für mehr als ein halbes Jahr.“

6. Klimaänderungen.

Man hat zu unterscheiden zwischen Änderungen des Klimas, die stets im gleichen Sinne fortschreiten, und solchen, die sich als mehr oder minder langwährende Schwankungen um einen Mittelwert äußern, sogenannten zyklischen Schwankungen.

Der Nachweis einseitiger Klimaänderungen in historischen Zeiträumen — und nur diese sollen berücksichtigt werden — ist bis heute noch nicht gelungen. Wir sind heute mit unserem diesbezüglichen Wissen noch nicht weiter als vor Jahrzehnten, als L. Dufour[36]) den Ausspruch tat: „Die Frage nach der Änderung des Klimas in historischer Zeit ist noch völlig offen, und die Behauptung der Mehrzahl der Meteoro-

legen, das Klima ändere sich nicht, ist nicht weniger und nicht mehr bewiesen als die entgegengesetzte."

Sicher ist nur, daß wenn kontinuierliche Klimaänderungen wirklich bestehen sollten, dieselben nur äußerst langsam erfolgen, so daß wir heute noch nichts Bestimmtes nachweisen können.

Etwas erfolgreicher waren die zahllosen Versuche, zyklische Schwankungen des Klimas nachzuweisen, sowie ungefähre Länge und Amplitude der Perioden festzustellen. Die Schwierigkeiten solcher Untersuchungen sind aber sehr bedeutende und Schlußfolgerungen dürfen nur nach strengster Kritik des Tatsachenmateriales Anspruch auf allgemeine Geltung machen.

Langjährige systematische Aufzeichnungen liegen erst aus neuester Zeit vor. Hundertjährige und längere Beobachtungsreihen stehen nur ganz vereinzelt zur Verfügung, und dann ist das vorliegende Material nur mit größter Vorsicht zu gebrauchen. Die Instrumente hatten in früheren Zeiten nicht die Vollkommenheit der heute gebräuchlichen und die Aufstellung, sowie das Beobachtungssystem waren zumeist mehrmals Wechseln unterworfen.

Immerhin steht die Tatsache fest, daß die klimatischen Elemente Schwankungen unterliegen, das heißt, längere Zeit über dem Normalwerte, dann wieder unter demselben sich halten.

Klimaschwankungen können nun zustande kommen entweder durch entsprechende Veränderungen an unserem Zentralgestirne, etwa durch Abnahme der Sonnentemperatur und damit der Solarkonstanten, oder aber durch Änderungen der Erdoberfläche und der Erdatmosphäre. Zunächst drängt sich die Vermutung auf, daß die in regelmäßigen elfjährigen Perioden variierende Häufigkeit der Sonnenflecken auf den Ablauf der klimatischen Elemente Einfluß ausübe. Das Resultat der diesbezüglichen Untersuchungen, die zu einer Literatur von kolossalem Umfange angewachsen sind, faßte E. Brückner[37]) in seinem grundlegenden Werke über Klimaschwankungen in folgende Sätze zusammen: „Wenn man den gegenwärtigen Stand der Sonnenflecken-Frage in der Meteorologie überblickt, so läßt sich nicht leugnen, daß in der Tat enge Beziehungen zwischen den verschiedenen meteorologischen Elementen und der Periode der Sonnenfleckenhäufigkeit existieren. Allein die physikalische Erklärung dieses Zusammenhanges liegt noch zum Teil sehr im Argen, wie zum Beispiel bezüglich des Regenfalls und selbst bezüglich der Temperatur, ist doch die einfache Frage noch nicht gelöst, ob die reine Sonne oder die fleckenreiche Sonne mehr Wärme ausstrahlt*). Ebenso ist es völlig unaufgeklärt, wie es kommt, daß ein Element an dem einen Ort der Sonnenfleckenperiode folgt, an dem anderen wieder entschieden nicht, und daß diese Parallelität auch wieder am gleichen Ort eine geraume Zeit besteht, dann wieder verschwindet. Kurz, die Frage ist noch eine durchaus dunkle und unerledigte."

Auch die Forschungen der neusten Zeit bestätigen im allgemeinen diese Auffassung Brückners.

Daß aber gewisse Zyklen der Witterung sich vollziehen, darauf deuten die Schwankungen der Gletscher in den Alpen mit Bestimmtheit hin, wie Sonklar, Forel, Richter und Lang dargelegt haben. Brückner[37]) konnte nun nachweisen, daß analoge und zeitlich sehr nahe gleich geregelte Schwankungen in den Wasserständen

*) Die neuere Forschung hat, wie wir bereits bei früherer Gelegenheit erwähnt haben, festgestellt, daß, wenn die Sonnenfleckenzahl groß ist, auch die Sonnenstrahlung groß ist und umgekehrt. (S. 434.)

der Flüsse und Seen, insbesondere des abflußlosen Kaspisees, auftreten und schloß daher auf klimatische Perioden. An Hand ausgesuchten Beobachtungsmateriales wies er nach, daß warme und kalte Perioden, die auf der ganzen Erdoberfläche gleichzeitig auftreten, miteinander abwechseln. Diese Schwankungen der Temperatur beeinflussen die Luftdruckverhältnisse derart, daß in den kühlen Perioden der Übertritt ozeanischer Luft auf die Kontinente erleichtert, in den warmen erschwert wird. Streng nachgewiesen ist dieser Zusammenhang nur für Europa und den Nordatlantischen Ozean.

Der erleichterte Übertritt ozeanischer Luft in das Innere der Kontinente vergrößert die Niederschlagsmengen in den meerfernen Gebieten, während dieselben an den Küsten im allgemeinen etwas vermindert scheinen. Die Zunahme steigert sich mit wachsender Kontinentalität. Brückner stellte das Verhältnis der in dem extremsten Lustrum der warmen Trockenperiode fallenden Niederschlagsmenge zu der in dem extremsten Lustrum der kühlen Regenperiode fallenden in Westsibirien zu 1 : 2,31 fest.

Die mittlere Dauer dieser Klimaschwankungen berechnete Brückner auf Grund der Beobachtungen über die Dauer der winterlichen Eisdecke auf den Flüssen, sowie des Termins der Weinernte und der Häufigkeit kalter Winter auf 35 Jahre. Die letzte Ursache der Brücknerschen Klimaperioden wird wohl in entsprechenden Schwankungen der Sonnenstrahlung begründet sein.

Die eingehenden Forschungen Brückners ergaben auch Anzeichen für die Existenz noch anderer Perioden, die sich über sehr lange Zeiträume (Jahrhunderte) erstrecken. Da gleichzeitig der Wechsel der Eiszeiten und Interglazialzeiten nur durch über viele Jahrtausende sich erstreckende Klimaschwankungen zu erklären ist, so schließt er, daß überhaupt das Klima verschiedene Systeme von Schwankungen erleidet, die miteinander interferieren.

Nicht unerwähnt soll die bereits bei früherer Gelegenheit zitierte Arbeit Humphreys[8] sein, welche deutliche Zusammenhänge zwischen Klima und Gehalt der höheren Atmosphärenschichten an vulkanischem Staube nachweist. Aus Aufzeichnungen, welche bis 1750 zurückreichen, gelangt der Verfasser zu der Schlußfolgerung, daß vulkanischer Staub in den hohen Atmosphärenschichten die Intensität der Sonnenstrahlung in den unteren Luftschichten vermindert und damit auch die mittleren Temperaturen herabdrückt. Die großen vulkanischen Ausbrüche auf unserer Erde werden unter solchen Umständen zu Faktoren, welche beträchtliche Schwankungen des Klimas hervorrufen können. Hier haben wir eine Ursache zur Klimaänderung vor uns, welche rein terrestrischer Herkunft ist.

Schriftennachweis.

[1]) Hann, J. v., Handbuch der Klimatologie Bd. I aus Bibl. Geogr. Handbücher. Stuttgart 1908.

[2]) Rubner, Lehrbuch der Hygiene. Wien 1903.

[3]) Wegener, A., Thermodynamik der Atmosphäre. Leipzig 1911.

[4]) Schlösing, Th., Sur la constance de proportion d'acide carbonique dans l'air. Comptes rendus 1880 T. 90 p. 1410.

[5]) Krogh, A., On the Tension of Carbonic Acid in Natural Waters, especially in the Sea. — The abnormal CO_2 Percentage in the Air in Greenland and the General Relations between Atmospheric and Oceanic Acid. Meddelelser om Grönland Vol. XXVI. Kopenhagen 1904.

[6]) Henriet, H. und Bonyssy, M., Über die Bildung des atmosphärischen Ozons und die Ursachen der Variation des Kohlensäuregehaltes der Luft. Met. Zeitschr. XXV 1908 p. 469. Ref. aus Compt. rend. No. 19 Mai 1908.

[7]) Aitken, J., The Number of Dust Particles in the Atmosphere. Referat. Nature Bd. 37 p. 428.

[8]) Wigand, A., Über die Natur der Kondensationskerne in der Atmosphäre, insbesondere über die Kernwirkung von Staub und Rauch. Met. Zeitschr. XXX 1913 p. 10.

[9]) Humphrey, W. J., Volcanic Dust and other factors in the production of climatic changes and their possible relation to ice ages. Bull. of the Mount Weather Observatory Vol. 6 Part I. Washington 1913.

[10]) Miquel, Annuaire de l'Observatoire Municipal de Montsouris pour l'an 1892/93 p. 444.

[11]) Strutt, J. W., Lord Kelvin, On the light from the sky, its polarisation and colour. Phil. Mag. Bd. 41, 1871 p. 107. — On the transmission of light through an Atmosphere containing small particles in suspension and on the Origin of the blue of the sky. Phil. Mag. Bd. 47, 1899 p. 375. Siehe auch Met. Zeitschr. XXIV 1907 p. 265.

[12]) Bemporad, Theorie der atmosphärischen Extinktion des Lichtes. Winkelmanns Handbuch der Physik. Optik Bd. VI.

[13]) Langley, S. P., Researches on solar heat and its absorption by the earth's atmosphere. A report of the Mount Whitney expedition. United States of America, War Department. Professional papers of the Signal Service XV. Washington 1884.

[14]) Abbot, Fowle und Aldrich, Die Solarkonstante und ihre Schwankungen. Met. Zeitschr. Bd. XXX 1913 p. 257.

[15]) Hopfner, F., Die Verteilung der solaren Wärme auf der Erde. Sitz.-Ber. K. Akad. Wien, Math.-Naturw. Kl. Bd. CXIV, Abt. II a 1905. (Enthält ausführl. Verzeichnis älterer Literatur.)

[16]) Angot, A., Rech. théor. sur la distribution de la chaleur à la surface du globe. Ann. Bur. Central Météorol. de France T. I 1883.

[17]) Weickmann, L., Isoplethare Darstellung der solaren Wärmestrahlung nach den Zahlenwerten von Angot. Deutsches Meteor. Jhrb. für 1907, Bayern Bd. XXIX München 1908.

[18]) King, L. V., On the scattering and absorption of Light in gaseous Media etc. Phil. Trans. R. Soc. Vol. 22, 1912.

[19]) Trabert, W., Benutzung des täglichen Temperaturganges zur Ermittelung der diffusen Wärmestrahlung. Met. Zeitschr. Hann Bd. 1906 p. 337.

[20]) Emden, R., Über Strahlungsgleichgewicht und atmosphärische Strahlung. Ber. d. K. Bayer. Akad. Februar 1913.

[21]) Schmidt, W., Über die Reflexion der Sonnenstrahlung an Wasserflächen. Sitz.-Ber. K. Akad. Wien, Math.-Naturw. Kl. Bd. CXVII 2 a, 1908 p. 75.

[22]) Forel, F. A., Températures lacustres. Arch. sc. phys. Août 1880.

[23]) Homén, Th., Der tägliche Wärmeumsatz im Boden und die Wärmeausstrahlung zwischen Himmel und Erde. Leipzig 1897.

[24]) Dove, K., Einige wichtige Werte zur Beurteilung des örtlichen Klimas. Zeitschr. für Balneologie etc. VI. Jhrg. Nr. 18, 1913—14 p. 511.

[25]) Aßmann, R., Das Aspirations-Psychrometer, ein Instrument zur Bestimmung der wahren Temperatur und Feuchtigkeit der Luft. Abhandl. des K. Preuß. Met. Inst. Nr. 5, 1888.

[26]) Schmidt, W., Studien über den nächtlichen Temperaturgang. Sitz.-Ber. K. Akad. Wien, Math.-Naturw. Kl. Bd. CXVIII 2 a, 1909. — Met. Zeitschr. Bd. XXVI 1909 p. 368.

[27]) Woeikof, A., Die Klimate der Erde. I. Teil. Jena 1887.

[28]) Hann, J. v., Die Temperaturverhältnisse der österreichischen Alpenländer. Sitz.-Ber. K. Akad. Wien, Math.-Naturw. Kl. Bd. XC 2 a 1884.

[29]) Bebber, W. J. v., Lehrbuch der Meteorologie. Stuttgart 1890.

[30]) Huber, A., Das Klima der Zugspitze. Deutsches Meteorolog. Jahrb. für 1912, Bayern, Bd. XXXV. München 1914.

[31]) Hann, J. v., Lehrbuch der Meteorologie. Leipzig. I. Aufl. 1901, II. Aufl. 1906, III. Aufl. 1915.

[32]) Süring, R., Die vertikale Temperaturabnahme in Gebirgsgegenden in ihrer Abhängigkeit von der Bewölkung. Inaug.-Diss. d. Univ. Berlin. Leipzig 1890.

33) Stefan, Über die Verdampfung aus einem kreisförmig oder elliptisch begrenzten Becken. Sitz.-Ber. K. Akad. Wien Bd. LXXXIII 2 1881. — Versuche über die Verdampfung. Ebenda Bd. LXVIII 1874. Referat: Met. Zeitschr. Bd. XVII 1882 p. 68.

34) Trabert, W., Neuere Beobachtungen über Verdampfungsgeschwindigkeit. Met. Zeitschr. Bd. XXXI 1896 p. 261.

35) Magnus, Pogg. Ann. Bd. 41 p. 247.

36) Gallenkamp, W., Verdunstungsmessungen in München. Deutsches Meteorologisches Jahrbuch für 1912, Bayern, Bd. XXXIV. München 1915.

37) Harrington, M., Sensible Temperature. Intern. Medical Magazine Aug. 1894.

38) Knoche, W., Die äquivalente Temperatur ein einheitlicher Ausdruck der klimatischen Faktoren „Lufttemperatur“ und Luftfeuchtigkeit. Met. Zeitschr. Bd. XXIV 1907 p. 433.

39) Hann, J. v., Die äquivalente Temperatur als klimatischer Faktor. Met. Zeitschr. Bd. XXIV 1907 p. 501.

40) Dalmady, Z. v., Die klimatologische Berechnung der Schwüle. Zeitschr. für Balneologie etc. Jhrg. V 1912—13 Nr. 14 p. 409.

41) Marcelle, E., Zur täglichen Periode und Veränderlichkeit der relativen Feuchtigkeit. Sitz.-Ber. K. Akad. Wien, Math.-Naturw. Kl. Bd. CVIII 2 a 1899 p. 281.

42) Russel, W. J., Über die Entstehung und Wirkung der Stadtnebel. Met. Zeitschr. Bd. XXVII 1892 p. 12.

43) Frankenhäuser, F., Zur ärztlichen Beurteilung des Klimas durch Kaloriemetrie. Zeitschr. für Balneologie etc. Jhrg. IV 1911—12 Nr. 16 p. 429.

44) Hellmann, G., Untersuchungen über die jährliche Periode der Windgeschwindigkeit. Met. Zeitschr. Bd. XXXII 1897 p. 321.

45) Batchelder, A new Series of isanomalous temperatur charts. American Met. Journ. March 1884.

46) Maury, The Physical Geographie of the Sea and its Meteorology. 15 Edition. London 1874.

47) Niemeyer, Die heißen Winde der Wüstengebiete. Mehlerl 1891.

48) Schwappach, Die klimatische Bedeutung des Waldes. Zeitschr. für Balneologie etc. Jhrg. I 1908—09 Nr. 10 p. 458.

49) Elster und Geitel, Beobachtungen, betreffend die Absorption des ultravioletten Sonnenlichtes in der Atmosphäre. Met. Zeitschr. Bd. XXVIII 1893 p. 41. Ref. aus Sitz.-Ber. K. Akad. Wien, Math.-Naturw. Kl. Bd. CI 2 a 1892.

50) Supan, A., Die Temperaturzonen der Erde. Pet. geogr. Mitt. 1879.

51) Köppen, W., Die Wärmezonen der Erde nach der Dauer der heißen, gemäßigten und kalten Zeit und nach der Wirkung der Wärme auf die organische Welt betrachtet. Met. Zeitschr. Bd. XIX 1884 p. 215.

52) Herbertson, A. E., The major natural regions: an Essay in systematic Geography. The Geogr. Journal 1905 I (Vol. 25) p. 300.

53) Penck, A., Neue Klassifikation der Klimate. Met. Zeitschr. Bd. XLV 1910 p. 307. Ref. über Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss. 1910 p. 236—46.

54) Hettner, A., Die Klimate der Erde. Geogr. Zeitschrift 17. Jhrg. 1911.

55) Contributions to our knowledge of the Meteorologie of the Arctic Regions (Part I 1885; Part V 1888). Meteorological Office London.

56) Dufour, L., Variation du climat. Bull. Soc. Vaudoise des Sc. nat. X p. 359—436.

57) Brückner, E., Klimaschwankungen seit 1700, nebst Bemerkungen über die Klimaschwankungen der Diluvialzeit. Geogr. Abhandl. Bd. IV Heft 2. Wien und Olmütz 1890.

Abschnitt D.

Die Physik der Sonnenstrahlung.

Kapitel I.

Die Sonnenstrahlung.

Von Dr. **Dorno** (Davos).

Der praktische Zweck des Buches und der knappe verfügbare Raum verlangen, das ideale Thema von der Schöpferin und Beherrscherin der irdischen Welt einseitig von praktischen Gesichtspunkten aus zu behandeln. Wir dürfen uns daher nicht aufhalten mit Betrachtungen des Verhaltens der Sonne zu ihren Geschwistern, mit Bewunderung der schimmernden Pracht ihrer von Fackeln und Flecken geschmückten, strahlenden Photosphäre, der sie als Atmosphäre umgebenden rötlichen Chromosphäre glühender Dämpfe und Gase, aus welcher die gewaltigen Wasserstoff- und metallischen Protuberanzen mit Geschwindigkeiten von vielen hundert Kilometern in der Sekunde hervorbrechen, bisweilen Räume von mehrfacher Erdvolumengröße erfüllend, und der nur bei Sonnenfinsternissen sichtbaren, kaum Vollmondglanz besitzenden, erhaben weiß leuchtenden, von mächtigen, mehrfache Sonnenradiusgröße erreichenden Strahlen durchzogenen Korona. Auch dürfen wir uns nicht erfreuen an den Heldentaten menschlichen Geistes, welche es ermöglichten, die Sonnenatmosphäre und die Protuberanzen bei Tage zu sehen und mit Hilfe von Bruchteilen einer Spektrallinie zu photographieren: hiermit wurden Blicke eröffnet in die Tiefen der Flecken und damit in die Tiefen der Sonne, welche Erdradius weit unter dem Photosphärenniveau liegen, und es wurde möglich, an den direkt zu beobachtenden tangentialen und aus Messungen der Spektrallinienegestalt und -lage zu berechnenden radialen Geschwindigkeiten und an der Bewegungsrichtung der wirbelnden Gase die Sonnentätigkeit im einzelnen zu verfolgen und die magnetische Natur und Kraft der Flecken und ihre Fähigkeit, Kathodenstrahlen auszusenden, abzuleiten. Physik und Astronomie reichten sich brüderlich die Hand zur Erklärung des Parallelismus der $11^1/_3$ jährigen Fleckenperiode mit der erdmagnetischen, des Zusammenhanges des Durchganges großer Flecken durch den Mittelmeridian der Sonne mit erdmagnetischen Gewittern und der Abhängigkeit der erdmagnetischen Tages- und Jahresperiode von der Sonnenstrahlung. Im Fluge wollen wir uns nur noch erinnern der außerordentlichen Dienste, welche die Chemie der Sonnenforschung geleistet hat, indem sie die von Fraunhofer entdeckten, das Sonnenspektrum durchziehenden dunklen Streifen als Spektrallinien glühender, die Sonnenatmosphäre erfüllender Gase identifizierte und somit ermöglichte festzustellen, daß die Sonne im allgemeinen aus denselben Elementen besteht wie die Erde — und dann wollen wir eilen zur Betrachtung der unsere Erdkugel treffenden Sonnenstrahlung, dabei nicht vergessend, daß diese nur der 1/2[illegible] Teil der nach allen Seiten des Raumes

von der Sonne ausgehenden Gesamtstrahlung ist, und daß wir über den Verbleib der übrigen riesenhaften, in den Weltenraum strahlenden Energie absolut gar nichts wissen.

1. Die Atmosphäre.

Auf dem im Mittel etwa 20 000 000 Meilen weiten Wege, welchen die Sonnenstrahlung bis zu unserer Erde, sich mit 300 000 km sekundlicher Geschwindigkeit vermittelst des gewichtslosen (oder sagen wir den neuesten Forschungen besser entsprechend „von den wägbaren Stoffen wesentlich verschiedenen"), kontinuierlich den Raum (also auch den leeren Weltenraum) erfüllenden, inkompressiblen Äthers fortpflanzend, durchläuft, erfährt sie nur die ihrer gradlinigen, nach allen Seiten des Raumes gleichmäßig, also auf Kugelschalen, erfolgenden Ausbreitungsart entsprechende, dem Quadrate der Entfernung proportionale Abnahme der Intensität. (Unter Intensität der Strahlung verstehen wir stets diejenige Energiemenge, welche in der Zeiteinheit senkrecht auf die Flächeneinheit entfällt.) Beim Durchgang durch unsere irdische Atmosphäre wird sie außerdem in mannigfacher Weise verändert durch Einflüsse, welche einmal von der Wellenlänge der einfallenden Strahlen, sodann auch von der Beschaffenheit der Atmosphäre abhängen. Da sie hierbei infolge Wechselwirkung die Atmosphäre zur Strahlung erregt, so gelangt zur Erde einerseits die Sonnenstrahlung, anderseits die Strahlung der Atmosphäre, beide derselben Quelle entspringend, die eine direkt, die andere indirekt übermittelt, beide — wie wir sehen werden — sehr verschieden voneinander. Um die an den beiden Strahlungsgruppen vorgegangenen Veränderungen zu verstehen, müssen wir zunächst das verändernde Medium, unsere Atmosphäre, und die Art, wie ein Medium auf eine es durchsetzende Strahlung wirkt, kurz besprechen:

Unsere Atmosphäre besteht bekanntlich aus mannigfachen Gasen, welche in den untersten Schichten infolge der daselbst dauernd vorhandenen vertikalen Luftströmungen stets in demselben Mengenverhältnis vorgefunden werden und im allgemeinen chemisch nicht aufeinander wirken. Die Analysen zeigen folgende Zusammensetzung der trockenen Luft am Boden:

Bestandteile	Dichte bezogen auf Luft	Volumenprozente
Stickstoff	0,967	78,03
Sauerstoff	1,105	20,99
Argon	1,379	0,937
Kohlensäure	1,529	0,03
Wasserstoff	0,070	0,01
Neon	0,674	0,0123
Krypton	2,818	0,01
Helium	0,138	0,0004
Xenon	4,422	0,0021
Trockene Luft	1,000	100,00

Bereits an der mit der Wolkengrenze zusammenfallenden Grenze der Troposphäre in etwa 10 bis 12 km Höhe hören zugleich mit der Temperaturabnahme die vertikalen Luftströmungen auf und es ordnen sich mangels Durchmischung in größeren Höhen die Gase nach ihrer Schwere an. Aus der mittleren Molekulargeschwindigkeit der Gase und der aus der Barometerformel sich ergebenden Druckabnahme mit der Höhe läßt sich die Schichtung der Gase in größeren Höhen folgendermaßen berechnen:

Zusammensetzung der Luft (in Volumprozenten).

Höhe km	Luftdruck mm	(Geokoronium)	Wasserstoff	Helium	Stickstoff	Sauerstoff	Argon
0	760	0,00058	0,0033	0,0005	78,1	20,9	0,937
20	41,7	0	0	0	85	15	0
40	1,92	0	1	0	88	10	
60	0,106	5	12	1	77	6	
80	0,0192	19	55	4	22	1	
100	0,0128	29	67	4	3	0	
120	0,0106	32	65	3	0	—	
140	0,00900	36	62	2	—	—	
200	0,00581	50	50	1	—	—	—
300	0,00329	71	29	—	—		
400	0,00220	85	15	—	—	—	
500	0,00162	93	7	—	—	—	—

Danach wäre in der der Troposphäre überlagerten Stratosphäre bis zu 75 km Höhe der Stickstoff weitaus vorherrschend. Oberhalb derselben fände man bis zu 180 km Höhe weitaus am meisten Wasserstoff und neben diesem, mit wachsender Höhe zunehmend, ein dem Koroniumgase der Sonne wohl identisches, sehr leichtes und daher zur Erdoberfläche nicht vordringendes Gas, das Geokoronium, welches noch in 500 km Höhe vorkommen muß. Auf das Vorhandensein und die Höhe der Geokoroniumschicht schließt Alfred Wegener, von welchem diese, bereits von Humphreys und Hann begonnenen Berechnungen konsequent durchgeführt und mit den Beobachtungen verglichen sind, aus den homogenen Bögen des Polarlichtes und der an ihm beobachteten, keinem bekannten Elemente zugeordneten, grünen Spektrallinie. Die Ausdehnung der Wasserstoffatmosphäre deckt sich mit den durch das Aufleuchten und Erlöschen der (in ihrem Spektrum die Wasserstofflinie zeigenden) Sternschnuppen bezeichneten Grenzen. Die Schichtgrenze der Wasserstoff-Stickstoff-Atmosphäre wird optisch erkennbar durch die Höhenausdehnung des Hauptdämmerungsbogens.

Neben den in ihren gegenseitigen Mengenverhältnissen konstant bleibenden Gasen enthält die Atmosphäre in ihren niederen Schichten nur in Spuren, jedoch in höheren, wo sie durch Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Sauerstoff erzeugt werden, in beträchtlichen Mengen Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Stickoxyde, sowie in gesetzmäßig von Druck und Temperatur abhängiger Menge den in der Troposphäre nie fehlenden, auch bei wolkenlosem Himmel meist recht beträchtlichen Wasserdampf und, von der Erdoberfläche durch Luftströmung aufwärts geführte oder durch Vulkane ausgeschleuderte, Staubmassen neben solchen, die aus dem Weltenraum eindringen.

Ein keineswegs homogenes, im Gegenteil sehr mannigfach und in verschiedenen Höhen durchaus verschieden zusammengesetztes Medium von großer Ausdehnung haben, wie wir sehen, die Sonnenstrahlen zu passieren, ehe sie zu uns Menschenkindern gelangen.

2. Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und der sie durchlaufenden Sonnenstrahlung.

In welcher Weise wirkt nun ein Medium auf die es durchdringende Strahlung? In einer dreifachen: 1. durch Veränderung der Strahlenrichtung, 2. durch quantitative, 3. durch qualitative Änderung.

Den ersten Fall wollen wir nur streifen: Infolge Refraktion müssen die Strahlen, da die Schichten der Atmosphäre von oben nach unten an Dichte zunehmen, zum Einfallslote gebrochen werden, also eine Krümmung ähnlich der der Erdoberfläche annehmen. Dies hat zur Folge, daß wir die Sonne an einem höheren Orte sehen, als sie tatsächlich steht; denn wir verlegen das Objekt in die Richtung, aus welcher die Strahlen in unser Auge gelangen. So sehen wir z. B. die Sonne noch, nachdem sie bereits unter dem Horizont verschwunden ist oder denselben noch nicht überschritten hat, und wir müßten eigentlich unterscheiden zwischen scheinbarer und wirklicher Sonnenhöhe. Für unsere späteren Betrachtungen ist der nur bei tiefem Sonnenstande etwas größere Unterschied im Mittel so gering, daß wir unter Sonnenhöhe stets die scheinbare, direkt zu messende, verstehen werden.

Zwecks Bestimmung der quantitativen Größe der Veränderung, d. h. der Schwächung, welche die Intensität des Strahles beim Durchgang durch das Medium der Atmosphäre erfährt, müssen wir zunächst annehmen, die Atmosphäre sei homogen; alsdann ist nach der Bouguer-Lambertschen Hypothese, nach welcher von einem homogenen Medium eine Schicht von der Dicke 1 immer einen ganz bestimmten Bruchteil des auffallenden Strahles auslöscht,

$dJ = -KJdx$, wenn J die Intensität des einfallenden Strahles, dJ ihre Schwächung auf der Wegstrecke dx, K eine von dem physikalischen Zustande der Atmosphäre abhängige Konstante ist. Integriert man von $x = O$, wo die Intensität des einfallenden Strahles J_0 sei, bis $x = z$, wo sie J sei, so folgt

$J = J_0 e^{-Kz}$ (e die Basis des natürlichen Logarithmensystems, z die durchlaufene Wegstrecke). Gewöhnlich setzt man zur Vereinfachung $e^{-K} = a$, erhält also $J = J_0 a^z$.

Wählen wir als Einheitsmaß der vom Strahle durchlaufenen Wegstrecke die Höhe der Atmosphäre in vertikaler Richtung, setzen also $z = 1$, so wird $J = J_0 a$ oder in Worten: a (der Transmissionskoeffizient) ist das Verhältnis des durchgelassenen zum einfallenden Licht $\frac{J}{J_0}$ bei senkrechter Incidenz (Sonne im Zenit, Standort auf Meeresniveau).

An erhöhten Beobachtungsorten ist das Verhältnis des festzustellenden Luftdruckes zu dem im Meeresniveau herrschenden (760 mm) als Exponent zu a in die Formel einzuführen.

Bei bekanntem Transmissionskoeffizienten a ist aus dieser Gleichung J_0, das heißt die Intensität des in die Atmosphäre einfallenden Strahles, aus jeder einzelnen, bei beliebiger Sonnenhöhe angestellten Messung der Strahlung abzuleiten, der Wert von a seinerseits ist festzulegen durch zwei bei verschiedenen, aber bekannten Sonnenhöhen ermittelte Werte J_1 und J_2, denn aus den Gleichungen $\frac{J_1 = J_0 a^{z_1}}{J_2 = J_0 a^{z_2}}$ ergibt sich $\log a = \frac{\log J_2 - \log J_1}{z_2 - z_1}$. Der Zusammenhang zwischen der in der Atmosphäre von der Höhe H von dem Sonnenstrahle durchlaufenen Wegstrecke z und der Sonnenhöhe ist, wie aus beifolgender Zeichnung hervorgeht, gegeben durch $z = \frac{H}{\sin h}$ (beziehungsweise $\frac{1}{\sin h}$ bei Zugrundelegung der Atmosphärenausdehnung in vertikaler Richtung als Einheit, $H = 1$).



Die Krümmung der Erde und die Krümmung der Lichtstrahlen infolge Refraktion bedingen durch Rechnung einzusetzende kleine Korrekturen von z

Die den obigen Ableitungen zugrundeliegende Voraussetzung war, daß die Atmosphäre ein homogenes Medium sei. Dies trifft nun, wie wir wissen, keineswegs zu; sehen wir von dem am meisten wechselnden Staub- und Wasserdampfgehalt ab, so bleibt doch die von oben nach unten zunehmende, wechselnde Dichte übrig. Denken wir uns die Atmosphäre durch konzentrische Kugelschalen in beliebig viele Schichten derart zerlegt, daß die Dichte in jeder Schicht konstant ist, aber von Schicht zu Schicht von oben nach unten zunimmt, so erkennen wir, daß die von den Strahlen durchlaufenen Wegstrecken der auf diesem Wege durchlaufenen Luftmenge entspricht und wir daher unbedenklich statt Wegstrecke Schichtdicke setzen und die Schichtdicke der Atmosphäre in vertikaler Richtung als Einheitsmaß einführen können.

Das Bouguer-Lambertsche Gesetz gilt nur für homogenes Licht; daraus folgt, daß jeder Wellenlänge ein anderer Transmissionskoeffizient a entspricht. Mißt man die Gesamtstrahlung der Sonne mit dem Einheitsmaß der Wärme durch die in 1 Minute auf 1 cm² einfallende Wärmemenge in Grammkalorien, so findet man einen Wert für a, welcher zwischen denjenigen für kurzwellige und langwellige Strahlen steht, und mit seiner Hilfe die „Solarkonstante", d. h. die Intensität der in die Atmosphäre einfallenden Gesamtsonnenstrahlung[1]. Sie schwankt, von anderen weiter unten zu besprechenden Faktoren abgesehen, natürlich mit der Entfernung der Erde von der Sonne und ist daher auf mittlere Sonnenentfernung[2]) zu reduzieren; alsdann findet man für sie den Wert von etwa 2,0, d. h. an der oberen Erdatmosphärengrenze wird jeder senkrecht zu der Richtung der Strahlen stehenden Fläche von 1 cm² Größe in der Minute 2 Grammkalorien Wärme von der Sonnenstrahlung zugeführt.

Haben wir nunmehr gesehen, wie man durch Messung an der Erdoberfläche die Intensität der in die Atmosphäre eintretenden Strahlung und die Durchlässigkeit der Atmosphäre für diese bestimmen kann, so werden wir nunmehr fragen müssen, auf welche Weise die Schwächung der Strahlen erfolgt und wo die anscheinend verloren gegangene Energiemenge geblieben ist. Auf zwei wesentlich voneinander verschiedene Arten schwächt die Atmosphäre die sie durchsetzende Strahlung, nämlich durch selektive Absorption und durch Extinktion, unter welchem Begriff man in der meteorologischen Optik alle Wirkungen der Brechung, Beugung und Reflexion sammelt. Die selektive Absorption wird in größeren Höhen durch das daselbst in reichem Maße vorhandene Ozon, in niederen Höhen durch Wasserdampf und Kohlensäure verursacht, wir werden darauf weiter unten zurückzukommen haben; die von diesen Bestandteilen der Atmosphäre aufgenommenen Strahlen gehen als solche verloren, ihre Strahlungsenergie wird verwandelt in Energie der Wärme. Anders wirkt die Extinktion: Sie lenkt die Strahlung zu einem großen Teil nur aus ihrer ursprünglichen Richtung ab, ihre Energie bleibt als Strahlungsenergie bestehen, welche uns nur auf einem anderen Wege erreicht als die des direkten Strahls. Auffallende Formen der Brechung sind die Haloerscheinungen, die Höfe um Mond und Sonne werden durch Beugung der Strahlen veranlaßt — Eispartikelchen oder Wassertropfen, oft unsichtbar klein, sind meistens die Ursache, bisweilen aber auch in gewaltige Höhen ge-

[1]) Nach dieser Methode würde man freilich aus Gründen, auf welche unten näher eingegangen wird, insbesondere infolge der Absorption der Wärmestrahlen durch Wasserdampf, den Transmissionskoeffizienten stets zu groß, die Solarconstante stets zu klein finden.

[2]) Wegen der Ellipsenform der Erdbahn verhält sich die Entfernung Sonne—Erde im Perihel (Erdnähe, etwa 1. Januar) und im Aphel (Erdferne, etwa 1. Juli) wie 0,967 : 1,034. Die mittlere Entfernung beträgt 149 500 000 km.

worfener, nur langsam sich senkender vulkanischer Staub. Jede helle Wolke zeigt uns die Wirkung der Reflexion: überall, wo verschieden temperierte Luftmassen aneinanderstoßen, treten spiegelnde Reflexion und Brechung der Strahlen ein. Von ausschlaggebender Bedeutung für die Größe der Extinktion ist aber die stets mit Polarisation der Strahlen verbundene Wirkung der diffusen Reflexion, bei welcher die Strahlen ganz unabhängig von der Richtung des einfallenden Strahles nach allen Seiten des Raumes in unregelmäßiger Weise zerstreut werden. Kleinste Partikelchen schwächen, wie bei trüben Medien, in denen sie sehr dicht gedrängt sind, die Durchsichtigkeit, auch wenn sie nicht mehr mikroskopisch sichtbar sind; auch optisch homogene Substanzen, deren einzelne Teilchen die Strahlen nach allen Seiten zerstreuen, können sich wie ein trübes Medium verhalten. So wirken auch die einzelnen, gegen die Wellenlänge des Lichtes kleinen, Luftmoleküle der die Atmosphäre zusammensetzenden Gase sehr energisch zerstreuend und schwächend auf die durchfallende Strahlung, selbst dadurch der Ausgangspunkt sekundärer Strahlen werdend, d. h. wie ein leuchtender Körper Licht aussendend, das Licht des wolkenlosen Himmels.

Hiermit kommen wir auf den dritten Einfluß, welchen das durchstrahlte Medium auf den Strahl ausübt — auf den qualitativen: Newton schon hat uns gelehrt, daß jede Brechung weißen Lichtes mit Farbenerscheinungen verbunden ist, dasselbe gilt von der Beugung, und infolge Absorption eines Spektralteiles tritt, wie wir wissen, die zur absorbierten komplementäre Farbe auf. Mit der soeben als wirksamst bezeichneten diffusen Reflexion an den Gasmolekülen der Atmosphäre ist jedoch die weitaus größte Farbenänderung verbunden; Lord Rayleigh hat berechnet, und das Experiment hat es nachträglich bewiesen, daß in Fällen, in welchen — wie im vorliegenden — die diffundierenden Teilchen klein sind gegen die Wellenlänge der Strahlen, die diffuse Reflexion umgekehrt proportional ist der vierten Potenz der Wellenlänge. Ganz gewaltig viel mehr als die langwelligen werden also die kurzwelligen Strahlen zerstreut, der direkte Sonnenstrahl muß daher die letzteren verhältnismäßig wenig, die wolkenlose Atmosphäre muß sie verhältnismäßig viel enthalten — die Sonne erscheint uns daher gelb, der Himmel blau-violett.

3. Die Sonnenstrahlung, spektralanalytisch betrachtet.

Das Problem einer Untersuchung der Sonnenstrahlung kann man in recht verschiedener Weise zu lösen suchen. Die vollkommenste Lösung würde man erreichen, wenn man ein natürliches (Gitter) Spektrum größter Dispersion vom äußersten Ultrarot bis zum äußersten Ultraviolett in möglichst schmale Linien zerlegt und dieselben qualitativ und quantitativ untersucht, jede kleinste Lücke und Anfang und Ende des Spektrums genau festlegend.

Qualitativ ist dies in bewundernswerter Weise durch Einzeluntersuchungen vollbracht; wir kennen mehr als 5000 (davon über 750 im Ultrarot) Fraunhofersche Linien und wissen, welchen Elementen sie zugehören, sie sind bis auf $^1/_{1000}\ \mu$ (1 Mikron — μ — gleich $^1/_{1000}$ mm) ausgemessen; ausgehend von der (homogensten) roten Kadmiumlinie als Urnormalen sind allein 4000 Normallinien im sichtbaren Teil des Sonnenspektrums festgelegt dergestalt, daß der Abstand zweier Normallinien $^2/_{1000}\ \mu$ nirgend übersteigt — die Deutung auf terrestrischen oder solaren Ursprung ermöglicht eine auf dem Dopplerschen Prinzip beruhende Beobachtungsmethode —, wir kennen die Lage und Ausdehnung der — wie wir oben hörten — infolge selektiver Absorption durch Wasserdampf und Kohlensäure entstehenden

„kalten Banden" im Ultrarot, wir wissen, daß auf der langwelligen Seite das Sonnenspektrum bei 18 μ, auf der kurzwelligen bei etwa 0,29 μ abbricht. Da uns Wärmestrahlen von 343 μ und ultraviolette von 0,09 μ bekannt sind und die Sonne nach ihrer (wie wir unten noch sehen werden, gut zu berechnenden) Temperatur ein nach beiden Seiten weit ausgedehnteres Spektrum haben sollte als das gefundene, so müssen die jenseits 18 μ bzw. 0,29 μ liegenden Wellenlängen entweder in der Sonnenatmosphäre oder in der Erdatmosphäre gänzlich absorbiert werden. Untersuchungen der jüngsten Zeit sprechen für letzteres.

Quantitativ erscheint die Lösung der Aufgabe bei der großen Ausdehnung des Spektrums und der Abhängigkeit der Intensitäten von Sonnenhöhe und Änderung der Atmosphäre fast unmöglich. Langley ist sie dennoch gelungen; auf seine klassischen Arbeiten müssen wir hier näher eingehen:

Langley legte als Einheitsmaß das der Wärme zugrunde: alle Strahlen, die kurzwelligen wie die langwelligen, führen demjenigen Körper, der sie restlos absorbiert, eine ihrer Energie entsprechende Wärmemenge zu. Es galt also 1. eine alle Strahlen vollkommen absorbierende Substanz zu finden, 2. Meßinstrumente zu konstruieren, welche so kleine Energiemengen, wie sie von Spektrallinienbreite entsprechenden Spektralteilen ausgesandt werden, noch sicher anzeigen, 3. eine Methode zu finden, nach welcher die Arbeit in so kurzer Zeit vollbracht werden kann, daß innerhalb derselben die Sonnenhöhe und der atmosphärische Zustand als unverändert angesehen werden können. Die ersten beiden Aufgaben löste Langley mit seinem Bolometer (im Prinzip eine Wheatstonesche Brücke), welches, von Langleys Nachfolger Abbot in seinen Akzessorien weiter ausgebaut, heute folgendermaßen gestaltet ist: Die beiden Teile des ersten Stromkreises bestehen aus zwei möglichst ganz identischen, kunstvoll hergestellten und im Kampferrauch geschwärzten Platinstreifen von 12 mm Länge, 0,06 mm Breite und 0,005 mm Dicke, welche dicht beieinander ruhen; die beiden aus Platinspiralen bestehenden Teile des zweiten Stromkreises lagern jenseits einer nur von der Drahtzuleitung durchsetzten Scheidewand und kommunizieren mit dem in mannigfaltigster Weise zu verstellenden Rheostaten. Die Sonnenstrahlen treten durch einen mit mehreren geschwärzten Diafragmen ausgestatteten, konisch verlaufenden, vorn mit einer Glas- oder Quarzlinse abgeschlossenen luftleeren Raum derart ein, daß sie nur den einen der winzigen Streifen bestrahlen können. Das Ganze ist zwecks Erhaltung gleichmäßiger Temperatur umgeben von einem doppelwandigen, von Wasser stets gleicher Temperatur durchströmten Metallmantel. Die den Strom liefernde Batterie befindet sich ebenso wie das gegen Einflüsse von Erschütterungen und von verirrten elektrischen Strömen aufs energischste geschützte Galvanometer außerhalb; letzteres hat eine Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-11}$ Ampère und zeigt noch Temperaturdifferenzen des kleinen Streifens von $^1/_{1000000}$° Celsius an, wenn derselbe infolge Bestrahlung seinen Widerstand proportional der Temperatur ändert und dadurch, das Gleichgewicht des Stromkreises störend, das Galvanometer zum Ausschlag veranlaßt.

Das Bolometer bildet nun gewissermaßen das Auge zweier hintereinander geschalteter Spektroskope, deren zweites aus dem vom ersten entworfenen Spektrum einen linienartigen Streifen ausschneidet — in beiden sind die Linsen durch Spiegel ersetzt. Damit Schlierenbildung durch verschieden temperierte Luftmassen vermieden werde, verläuft der ganze lange Strahlengang in ventilierten Röhren. Synchron mit dem langsam sich drehenden und das ganze Spektrum allmählich über das Bolometer hinwegführenden Prisma zieht sich eine photographische Platte vor dem Galvanometerzeiger senkrecht zu seinen Ausschlägen vorbei und nimmt die ganze Energie

kurve der Sonnenstrahlung innerhalb 11 Minuten auf. Will man auch die letzten Ausläufer im Ultrarot und im Ultraviolett mitnehmen, so muß das Glasprisma gegen ein Steinsalzprisma bzw. Quarzprisma ausgewechselt werden, im letzten Falle wird auch ein Vertausch der Silberspiegel gegen Magnaliumspiegel nötig. Die Originalkurve eines Teiles des ultraroten Spektrums mit den Absorptionsbanden ρστΦΨΩ zeigt (verkleinert) die beifolgende Figur 81. Die Details der Aufnahme sind so fein,

Fig. 81.

daß beispielsweise im sichtbaren Spektrum die zwischen den beiden D-Linien des Natriums stehende zarte Nickellinie noch zum Ausdruck kommt. Die so erhaltene Kurve ist in ihrer Gestalt noch abhängig von der Optik des Systems, im speziellen von der Dispersionsgröße des Prismas und muß durch Rechnung überführt werden in eine Kurve des normalen Spektrums. Fig. 82 zeigt eine so gewonnene Kurve des gesamten normalen Spektrums in sehr verkleinertem Maßstabe.

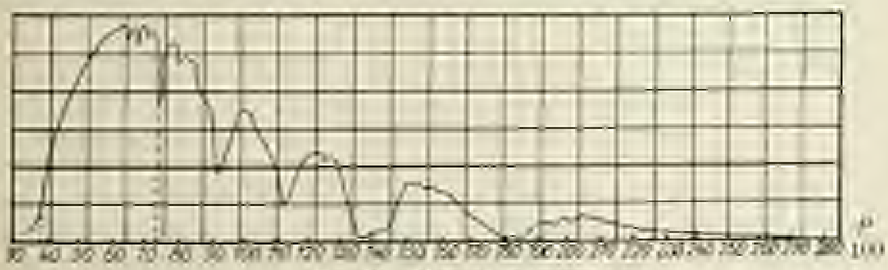


Fig. 82. Normal-Spektrum.

Um nun nicht nur die Energieverteilung, sondern auch die Energie jedes beliebigen Spektralteiles in absolutem Maße festzulegen, bedarf es der gleichzeitigen Messung der Gesamtenergie nach der pyrheliometrischen Methode, auf welche wir unten zurückzukommen haben werden, und der Gleichsetzung der nach ihr erhaltenen Anzahl Grammkalorien pro Minute und Quadratzentimeter mit der von der gesamten Energiekurve umschriebenen Fläche. Stehen zwei oder mehrere solcher, bei verschiedenen Sonnenhöhen aufgenommener Kurven zur Verfügung, so ist aus denselben auf die Seite 507 beschriebene Weise für jede beliebige Wellenlänge der Transmissionskoeffizient und der extraterrestrische Wert leicht berechnet. Für 44 geeignet gewählte, über das Spektrum annähernd gleichmäßig verteilte Wellenlängen pflegt Abbot dies durchzuführen, und aus den so erhaltenen Einzelwerten die extraterrestrische Energiekurve zu entwerfen, aus deren Flächenwert nach Ausgleich der durch den Wasserdampf der irdischen Atmosphäre verursachten Lücken und nach Reduktion auf mittlere Sonnenentfernung sich die Solarkonstante ergibt.

Es ist klar, daß hiermit eine vollständige qualitative und quantitative Spektralanalyse geliefert ist, und daß man alles erfährt, was man zu fragen geneigt sein könnte: Die jedem einzelnen Strahl und der Gesamtstrahlung eigene Intensität an der Erdoberfläche zur Zeit der Beobachtung, die Durchlässigkeit der Atmosphäre für jede beliebige Wellenlänge, ferner aus beiden abgeleitet, die jeder beliebigen Sonnenhöhe, also auch jeder beliebigen Tageszeit entsprechende Intensität jedes Strahles und der Gesamtstrahlung, die Energiemenge, welche die Atmosphäre infolge selektiver Absorption zurückhält, und (aus der Differenz) diejenige, welche sie diffus zerstreuend in eigener Strahlung anlegt, sowie die Solarkonstante. Mit unermüdlichem Eifer haben von 1902 bis 1912 Langley, Abbot und Fowle insgesamt 696 solcher „Bolagramme" zusammengetragen, die meisten in Washington in Meereshöhe und auf dem in Kalifornien gelegenen, 1800 m hohen Mount Wilson, etliche selbst in 4400 m Höhe auf dem benachbarten Mount Whitney und in Bassour (Algier) in 1100 m Höhe. Durch gleichzeitig angestellte Vergleichsmessungen hat sich gezeigt, daß man nach der beschriebenen Methode in Meereshöhe dieselben Werte der Solarkonstante erhält wie in 1800 m und 4400 m Höhe und daß dieselben auch gleich ausfallen, wenn man in Kalifornien mißt oder in dem um ein Drittel des Erdumfanges entfernten Algerien. Die Bestimmung der für die Erde wichtigsten Naturkonstante war damit gelungen. Einige der wesentlichsten Resultate mögen hier folgen:

„Der Wert der Solarkonstante betrug im Mittel der Jahre 1902 bis 1912 $1{,}932 \frac{\text{gr. Kal.}}{\text{min. cm}^2}$.

Die Werte der mittleren Transmissionskoeffizienten, welche die durch selektive Absorption des Wasserdampfes verursachten Störungen nicht enthalten, gibt folgende Tabelle wieder (s. S. 513).

Wie wir sehen, werden die Strahlen um so weniger durchgelassen, je kurzwelliger sie sind, (das sichtbare Spektrum umfaßt die Wellenlänge 0,40 bis 0,76, bei 0,50 liegt grün, bei 0,60 gelb, bei 0,70 rot) und um so mehr, je höher der Beobachtungsort über dem Meeresspiegel liegt. Der mittlere Transmissionskoeffizient (Mittel für alle Wellenlängen) beträgt für Washington 0,701, für Mount Wilson 0,818. Von der extraterrestrischen violetten Strahlung (0,4 μ) gelangen etwa 73% bis zum Mount Wilson (1800 m Höhe) und gar nur 60% bis zum Meeresniveau, von der ultraroten Strahlung (1,6 μ) jedoch 98% resp. 90%.

Mittlere Transmissionskoeffizienten der Atmosphäre.

Wellenlänge in μ	Washington 10 m	Mt. Wilson 1730 m	Mt. Whitney 4420 m
0,35	—	0,632	0,715
0,40	0,543	0,724	0,810
0,45	0,643	0,800	0,875
0,50	0,705	0,858	0,919
0,60	0,760	0,890	0,940
0,70	0,833	0,942	0,964
0,80	0,865	0,964	0,976
0,90	0,886	0,968	0,980
1,00	0,901	0,973	0,976
1,50	0,922	0,974	0,965*
2,00	0,909	0,957	0,932*

Die Energieverteilung im extraterrestrischen Spektrum zeigt die Fig. 83: das Maximum der Energie ist in ihr ganz nach der kurzwelligen Seite verschoben und liegt bei 0,47 gegen etwa 0,67 im terrestrischen Spektrum bei mittlerer Sonnenhöhe. Schematisch stellen die drei Kurven in Fig. 84 die Verhältnisse dar. In dem terrestrischen

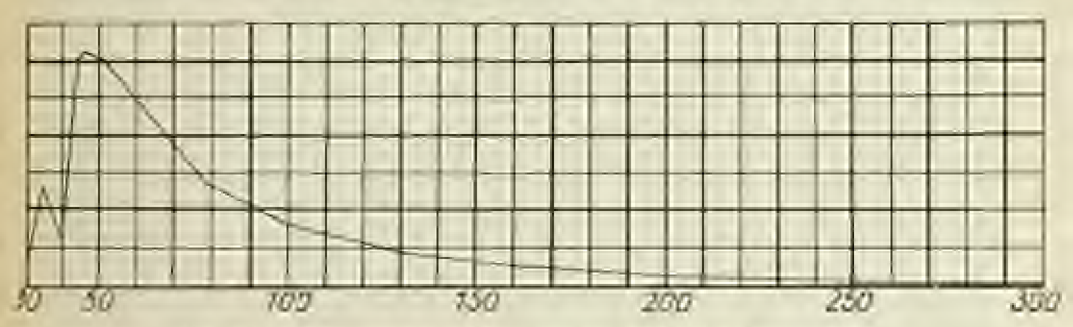




Fig. 83. Energiespektrum der Sonne außerhalb der Atmosphäre.

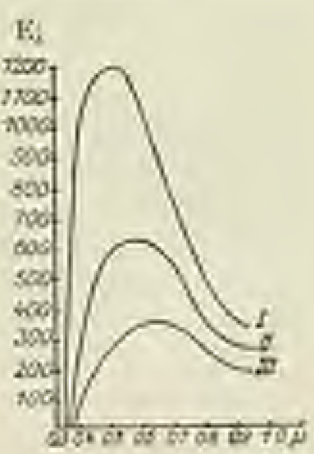


Fig. 84.

Energieverteilung bei verschiedenem Sonnenstande.

I. Verteilung an der Grenze der Atmosphäre.

II. Verteilung an der Erdoberfläche bei hohem Sonnenstande.

III. Verteilung an der Erdoberfläche bei niedrigem Sonnenstande.

*) Diese unerwartet niedrigen Zahlen dürften dadurch zu erklären sein, daß vom schwer erreichbaren Mt. Whitney nur einzelne Tagesreihen, vom Mt. Wilson aber Jahresreihen vorliegen.

Spektrum entfallen etwa 60 % der Gesamtenergie auf das Ultrarot, die restlichen 40 % fast ganz auf die sichtbaren, kaum 1 % auf die ultravioletten Strahlen, während an der Atmosphärengrenze nur etwa 43 % von dem ultraroten, 52 % von dem sichtbaren und etwa 5 % von dem ultravioletten Spektralteil ausgehen. Die Sonne würde, wie Langley sagt, uns an der Grenze der Atmosphäre bläulich erscheinen.

Jenseits 0,29 μ ist keine Energie mehr nachweisbar, ebenso wenig jenseits 5 μ mit Ausnahme von Spuren bei 13 bis 18 μ.

In Anwendung der gefundenen Zahlen auf die Verhältnisse der ganzen Erde ergibt sich: Von der gesamten Energiemenge, welche die Sonne der Erde zustrahlt, gelangen nur 75 % bis zu 1800 m Höhe und nur 60 % bis zum Meeresniveau und unter Berücksichtigung der Bewölkung sogar nur 52 % resp. 24 %. Im Mittel erhält also durch direkte Sonnenstrahlung das Meeresniveau nicht die Hälfte derjenigen Strahlungsenergie, welche zu 1800 m Höhe gelangt.

Die Temperatur der Sonne berechnet sich aus der Lage des Maximums des extraterrestrischen Spektrums nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz und aus der gesamten Strahlungsenergie nach dem Stefanschen Gesetz im Mittel zu 6000° C unter der Annahme, daß die Sonne wie ein absolut schwarzer Körper strahlt. Ein Vergleich des Energiespektrums der Sonne mit dem des absolut schwarzen Körpers zeigt aber Abweichungen in dem Sinne, daß man die Temperatur der Sonne höher, und zwar zwischen 6000 bis 7000° C liegend schätzen muß[1]).

Die Solarkonstante hat keinen dauernd gleichen Wert (dies ist eigentlich eine contradictio in adjecto — konstant soll nur sagen ‚befreit von den großen, durch die irdische Atmosphäre verursachten Variationen'), sie schwankt oft in Intervallen von 7 bis 10 Tagen um etwa 5 % und scheint mit der Sonnentätigkeit derart verknüpft, daß einer größeren Fleckenzahl ein größerer Intensitätswert entspricht; der Grund dürfte, nach Messungen der Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe zu urteilen, in Änderungen der Durchlässigkeit der Sonnenatmosphäre zu suchen sein. Die Rückwirkung der Variation der Sonnenstrahlung auf die Änderungen der Lufttemperatur der Erde und vielleicht noch mehr auf die atmosphärische Zirkulation dürfte ein beträchtlicher sein."

Voll Bewunderung stehen wir vor diesen, einer Kombination von außergewöhnlicher Geistesschärfe, Experimentierkunst, technischer Fertigkeit und Arbeitskraft zu

[1]) Es ist hier nicht der Ort zur Diskussion über den exakten Wert der Solarkonstante und der Sonnentemperatur; nur so viel sei erwähnt, daß, da das ganze Verfahren auf Extrapolation beruht, wir nichts aussagen können über die extraterrestrische Energiemenge von Strahlen, welche in der irdischen Atmosphäre gänzlich absorbiert werden. Lenard hat jüngst nachgewiesen, daß die kurzwelligsten ultravioletten Strahlen von 0,03 bis 0,18 μ, wofern sie überhaupt von der Sonne ausgesendet werden, bereits in den allerhöchsten, von sehr verdünnten Gasen erfüllten Schichten (s. Seite 506) absorbiert werden müssen unter Erzeugung von Elektrizitätsträgern, während solche von der Wellenlänge 0,18 bis 0,29 in den gerade noch vom Sauerstoff erreichten Höhen verbraucht werden zu seiner chemischen Umsetzung in Ozon und zur Bildung von Nebelkernen (Wasserstoffsuperoxyd, Stickoxyd usw.) durch chemische Einwirkung des Ozon auf Ammoniak. Aus Polarlichterscheinungen, aus Reflex elektrischer Wellen und anderem dürfen wir schließen, daß die höchsten Atmosphärenschichten sehr große elektrische Leitfähigkeit besitzen, und der Ozonreichtum aus großer Höhe absteigender Luftschichten ist oft beobachtet. So dürfte wirklich die Absorption des kurzwelligen Spektralteiles bereits in großen Höhen und zwar recht plötzlich vor sich gehen und das extraterrestrische Sonnenspektrum nach dieser Seite viel ausgedehnter sein als angenommen wurde. Ähnliches gilt von dem ultraroten Ende, wo die Absorptionsbanden des Wasserdampfes (2,2 bis 3,0 μ; 4,5 bis 6,3 μ), der Kohlensäure (2,3 bis 3,0 μ; 4,2 bis 4,4 μ; 12,5 bis 16,5 μ) und des Ozons (9,5 bis 9,9 μ) zur Ausgleichung der Kurve zwingen, über deren Berechtigung nichts Sicheres zu sagen ist.

verdankenden Resultaten, aber nicht ganz neidlos, denn ohne so bedeutende Mittel, wie amerikanische Mäzene sie bereitstellten, hätte auch Langley und Abbot ihr Werk nicht gelingen können. Auch in Europa fehlt es wahrlich nicht an Schätzen — möchte friedlichere Stimmung sie bald für friedliche Zwecke frei machen!

Der vorangegangene Abschnitt hat gezeigt, wie vielgestaltet das Problem der Sonnenstrahlungsmessung ist; man wird sich gemeiniglich mit einer Teilbehandlung desselben begnügen müssen.

Die im Gebrauche befindlichen Methoden knüpfen an die drei Hauptwirkungen der Sonnenstrahlung: die Wärme-, Licht- und chemische Wirkung an. Erst vor wenigen Jahrzehnten ist die Ansicht beseitigt, es wären in der Sonnenstrahlung drei verschiedene Strahlengattungen (Wärme, Licht, chemische) enthalten, und erst Hertz hat 1887 die letzten Einwände beseitigt, als es ihm gelang, vermöge seines Oszillators elektrische Wellen zu erregen und ihre zeitliche Fortpflanzung durch den Lichtäther zu beweisen gleich der der Wärme- und Lichtstrahlen. Heute kann man elektrische Wellen von der Länge 2 mm erzeugen, und somit sind, da wir Wärmewellen von der Länge 0,34 mm kennen, die elektrischen Strahlen fast lückenlos an die Wärmestrahlen angeschlossen. Wir unterscheiden demgemäß:

elektrische Wellen von unbegrenzt großer Wellenlänge bis zu 2 mm (die drahtlose Telegraphie bedient sich solcher von 300 bis 3000 m Länge),
ultrarote Strahlen von 0,34 mm bis 0,76 μ ($\mu = {}^{1}/_{1000}$ mm),
sichtbare Strahlen von 0,76 bis 0,40 μ,
ultraviolette Strahlen von 0,40 bis 0,07 μ,

alle wesensgleich, nämlich regelmäßige Transversalschwingungen des Äthers, nur verschieden durch die Geschwindigkeit, mit welcher die Schwingungen erfolgen. In der Sonnenstrahlung haben wir, wie wir im vorangehenden Abschnitte bereits gesehen haben, nur Wellenlängen von 18 μ bis 0,29 μ.

Hier möchte ich auf die öfters aufgeworfene Frage antworten „warum kann man die thermische Strahlung der Sonne nicht durch die einer künstlichen Strahlenquelle vollwertig ersetzen?" Wir müssen zu diesem Zweck auf die Temperaturstrahlung (um solche handelt es sich bei allen unseren Betrachtungen im Gegensatz zum „kalten Licht" der Lumineszenzstrahlung) eingehen. Jeder Körper (wir denken nur an feste und flüssige, nicht an gasförmige) strahlt, solange seine Temperatur über dem absoluten Nullpunkt (−273°) liegt, aus und er empfängt von allen Seiten Strahlen; strahlt er mehr aus, als er empfängt, so fällt seine Temperatur, im anderen Falle steigt sie. Bei niedrigen Temperaturen sendet er nur ganz langwellige, unsichtbare Strahlen aus, zu diesen treten bei zunehmender Temperatur immer kurzwelligere hinzu; bei etwa 420° (in geringen Grenzen abhängig vom Stoff) beginnt die nur die Stäbchen der Netzhaut erregende und daher unstet erscheinende Grauglut, ihr folgt die auch die Zapfen erregende, stetige Rotglut bei etwa 525°; bei 900° glühen die Körper gelb, bei 1200° beginnt die erst bei 1600° ihr Maximum erreichende Weißglut, bei welcher (mit Ausnahme der Oxyde der seltenen Erden) alle festen und flüssigen Körper ein kontinuierliches Emissionsspektrum vom Ultrarot bis zum Ultraviolett liefern, welches bei gegebener Temperatur für den einzelnen Stoff nur durch die Lage des Maximums, von dem die Intensität nach beiden Seiten abfällt, charakterisiert ist. Mit weiter steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum immer mehr nach der kurzwelligen Spektralseite (für den absolut schwarzen Körper gilt hierbei das Wiensche Gesetz, daß das Produkt aus Temperatur und Wellenlänge des Maximums konstant ist). Je heißer der strahlende Körper ist, um so mehr überwiegt der Anteil der sichtbaren und ultravioletten Strahlen an der Gesamtstrahlung. Wir können mit unseren irdischen Mitteln Sonnentemperaturen nicht erzeugen, daher stammt auch bei allen Bestrahlungen durch künstliches

Licht im Vergleiche zur Sonnenbestrahlung ein weit größeren Teil der zugeführten Wärme von langwelligen Strahlen. Bei dem elektrischen Glühlicht ist der Anteil der sichtbaren Strahlung an der Gesamtstrahlung 5 bis 6%, bei der Sonnenstrahlung gut 40%. Man kann wohl im Lichtbade durch eine große Anzahl von Glühlampen einen großen thermischen Effekt erzielen (wie er ja schließlich auch durch heiße Luft zu erreichen ist), nur erhält man ihn mit anderen, gewisser spezifischer Wirkungen vielleicht entbehrenden Mitteln, als durch die Sonnenstrahlung.

4. Die Wärmestrahlung.

Allen Sonnenstrahlen gemeinsam ist die Fähigkeit, ihre Energie auf den „absolut schwarzen"[4]) Körper als Wärmeenergie zu übertragen. Indem man die auf einen solchen übergegangene Wärmestrahlung mißt, bestimmt man also die Gesamtenergie der Strahlung, freilich ohne Kenntnis zu erhalten, wie sie sich auf die einzelnen Spektralgebiete verteilt. Wir erfuhren bereits, daß im Meeresniveau bei mittlerem Sonnenstande etwa 60% der Energie aus dem ultraroten und 40% aus dem Helligkeitsspektralteil stammen, neben einem ganz unwesentlichen, auf das ultraviolette Spektrum entfallenden Teil; — man ist demnach sehr wenig korrekt, wenn man — wie es heute noch aus Tradition, da man die ultraroten Strahlen seinerzeit durch ihre Wärmewirkung entdeckt hat, oft geschieht — in der Sonnenstrahlung ultrarote mit Wärmestrahlen identifiziert.

Zur Messung der Wärmestrahlung der Sonne haben im Laufe der Zeit die verschiedensten Systeme von „Aktinometern" oder „Pyrheliometern" gedient. Von älteren seien erwähnt: Pouillets Pyrheliometer[5]): Eine geschwärzte, runde, wassergefüllte Silberdose wird eine gemessene Zeit hindurch der Sonnenstrahlung ausgesetzt und die Temperaturerhöhung gemessen; nach Beschattung wird dann der während einer gleichen Zeitspanne erfolgende Temperaturrückgang festgestellt; aus der Differenz der beiden Temperaturen, der Größe der bestrahlten Fläche, dem Wasserwerte des gesamten Systems und der Expositionszeit berechnet sich dann leicht, wieviel Grammkalorien einem Quadratzentimeter Fläche in einer Minute zugestrahlt sind (1 Grammkalorie ist gleich derjenigen Wärmemenge, welche einem Gramm Wasser von 15° C zugeführt werden muß, um es um einen Grad zu erhöhen). Tyndall ersetzte das Wasser durch das besserleitende Quecksilber und zu diesem Zwecke das Silbergefäß durch ein Eisengefäß, Crova wandte ein Alkoholthermometer dabei an. Violle[6]) ließ die Flüssigkeit fort, verwandte nur ein Schwarzkugelthermometer von bekanntem Wasserwert und schloß dasselbe in eine nur mit kleiner, der Strahlungszufuhr dienender Öffnung versehene Hohlkugel ein, deren Wände er durch Wasserspülung auf konstanter Temperatur erhielt. Die Kalorienzahl ergibt sich in ganz analoger Weise wie bei dem Pouilletschen Instrument. Savélieff hat das Viollesche Aktinometer

---

[4]) Die Definition des „absolut schwarzen" Körpers ist eben die, daß er alle auf ihn treffenden Strahlen vollkommen absorbiert und in Wärme umsetzt; den absolut schwarzen Körper gibt es in der Natur nicht, Platinmoor und Ruß kommen ihm nur nahe, er wird verwirklicht durch eine metallene, innen geschwärzte Hohlkugel mit kleiner Öffnung. Tritt in eine solche ein Strahl unter großem Einfallswinkel ein, so verhindert die Undurchlässigkeit der Kugel einerseits und das bis zur vollständigen Absorption wiederholte Reflektiertwerden von der Innenwand andererseits einen Verlust der Strahlungsintensität — der Strahl wird vollkommen absorbiert, ehe er auf die kleine Einfallsöffnung zurückfallen konnte. Ebenso kann andererseits aus dem Innern der Kugel durch die kleine Öffnung nur Strahlung derjenigen Temperatur austreten, welche die Kugel besitzt. Mit Hilfe solcher „absolut schwarzen" Körper sind die theoretisch gefundenen Strahlungsgesetze experimentell bewiesen.

[5]) Poggendorfers Annalen 1838, 45.

[6]) Comptes rendus 78, 82, 86.

später verbessernd modifiziert. K. Ångström[7]) setzte von zwei gleichen, runden, eben geschwärzten, verschieden temperierten Metallplatten die eine der Strahlung aus, während die andere im Schatten blieb, und maß die Zeit, welche verstrich, bis die gleiche Temperaturdifferenz im umgekehrten Sinne zwischen den beiden Platten eintrat; aus Kapazität, Zeit, Oberflächengröße und Temperaturdifferenz ergab sich die zugeführte Energiemenge, die Temperaturbestimmung geschah thermoelektrisch. Chwolson hat das Instrument später noch verbessert[8]). W. Michelson[9]) führte das Eiskalorimeter in die Pyrheliometrie ein; sein jüngstes Modell arbeitet nach der Gewichtsmethode. Einen Sieg errang dann K. Ångström durch Konstruktion seines von der internationalen Vereinigung zur Sonnenforschung auf der Oxforder Konferenz als Normalinstrument für Wärmestrahlungsmessungen der Sonne erklärten Kompensationspyrheliometers[10]); in ihm sind zwei gleiche, geschwärzte Manganinstreifen derart nebeneinander montiert, daß abwechselnd der eine oder der andere bestrahlt werden kann, während man dem beschatteten die gleiche Wärmemenge durch einen elektrischen Strom zuführt. Die Gleichheit der Wärmemengen kann man mit Hilfe eines kleinen, auf der Rückseite der Streifen befestigten Thermoelementes konstatieren. Sind Flächengröße, Widerstand, Absorptionsgröße des Streifens bekannt, so ergibt sich aus der gemessenen Stromstärke leicht die pro Zeiteinheit zugeführte Kalorienzahl. Das Instrument wird aufs peinlichste ausgeführt von der Aktiebolaget J. L. Rose, Upsala, geliefert; die Konstanten werden einheitlich im physikalischen Institut der dortigen Universität bestimmt. Ångström hat festgestellt, daß die nach seiner Anweisung hergestellten Manganinstreifen 98,3 bis 98,8% der gesamten Sonnenstrahlung absorbieren; eine bezügliche Korrektur muß also eingeführt werden. Um der mit ihr verbundenen Unsicherheit zu entgehen, schloß Scheiner das ganze Instrument in eine kugelförmige Metallhülle mit sehr kleiner Öffnung ein, auf diese Weise die Bedingung eines „absolut schwarzen Körpers" schaffend. Im Jahre 1910 schloß Abbot seine vieljährigen Bestrebungen, ein Normalinstrument zu schaffen, erfolgreich ab: In seinem „water flow pyrheliometer"[11]) fallen die Sonnenstrahlen in eine geschwärzte konische Kammer, welche von fließendem Wasser umspült wird, dessen Temperatur durch Widerstandselektrometer bestimmt wird. Zur Kontrolle kann die Kammer elektrisch geheizt und die dazu erforderliche Stromstärke gemessen werden. Zum Schutz gegen äußere Einflüsse dient ein von einem Röhrenmantel umgebenes Dewarsches Vakuum. Dies Instrument gibt nach Abbot die Strahlungsenergie bis auf ½% genau an[12]). Neben diesen Standardinstrumenten sind solche konstruiert worden, welche relatives Maß liefern; durch Eichung können sie gut auf die ersteren bezogen werden, so daß man dann mit ihrer Hilfe auch absolute Werte erhält. Bei Michelsons Lamellen-Aktinometer[13]) liest man die infolge der Strahlenwirkung eintretende Verbiegung einer Bimetallamelle unter

---

[7]) Nova acta reg. soc. scient. Upsala 13, 1887.

[8]) Rep. für Met. 16, Nr. 5, 1893.

[9]) W. Lomakoff, Petersburg 1894, und Beiblätter 19 pag. 66, 1895.

[10]) Wiedemanns Annalen, Bd. 67, (1899, Seite 633—648).

[11]) Annals astrophys. Smithson. Inst. Vol. III, 52ff.

[12]) Es bedarf wohl keiner Erwähnung, daß in diesen Skizzen die Feinheit der Apparaturen auch nicht einmal angedeutet werden kann. Jeder Freund der Physik wird sich einen Genuß bereiten, wenn er die näheren Beschreibungen an den zitierten Stellen nachliest.

[13]) Physik. Zeitschr. 1908 Seite 182. Es wird zum Preise von 125 Rbl. geliefert von der Firma Tauber, Zwietkoff & Co., Moskau. In Herrn Geheimrat Michelson's Institut werden die Instrumente geprüft.

dem Mikroskop ab. Bei Abbots „Silverdisk"[48]) sind nur durch die Strahlung verursachte Temperaturänderungen in auf $^1/_5$ Sekunde genau bestimmten Zeitintervallen festzustellen.

Mit fortschreitender Vervollkommnung des Instrumentariums hat auch die Aufnahme der Messungen weitere Verbreitung gefunden; waren es früher nur einzelne Forscher, welche experimentell die Lösung von Einzelfragen suchten, so hat allmählich eine ganze Reihe von Instituten und Observatorien die regelmäßigen Beobachtungen aufgenommen. Die Resultate beweisen, daß die meteorologischen Elemente und der verschiedene Staubgehalt der Luft die Strahlungsgrößen recht stark beeinflussen und daß daher Einzelmessungen nicht entbehrlich werden durch Berechnung der monatlichen und jährlichen Strahlungssummen aus der geographischen Breite unter Zuhilfenahme eines mittleren Transmissionskoeffizienten, wie sie Angot ausgeführt hat (s. Abschnitt C dieses Buches), oder durch rechnerische Ableitung der Strahlungsgröße aus Solarkonstante, Sonnenhöhe und den in Washington im Meeresniveau resp. auf dem Mount Wilson in 1800 m Höhe gefundenen Transmissionskoeffizienten. Es ist nicht angängig, hier Einzelmaterial verschiedener Orte zusammenzutragen, wir werden uns beschränken müssen auf einzelne charakteristische Angaben:

Tages- und Jahresgang der Strahlungsintensität ist natürlich in erster Linie von der Sonnenhöhe infolge der durch sie bedingten Dicke der durchstrahlten Schicht abhängig (s. Seite 607). Die folgende kleine Tabelle zeigt das Zahlenverhältnis, in

Sonnenhöhe	Zenit 90°	80°	70°	60°	50°	40°	30°	20°	10°	5°	Horiz. 0°
Relative Weglängen	1,00	1,02	1,06	1,15	1,31	1,56	2,00	2,92	5,7	10,8	45
Relative Intensitäten	78	77	76	75	72	68	62	51	31	15	0 Proz.
Auf horizontale Fläche	78	76	72	65	55	44	31	17	5	1	0 Proz.

welchem Sonnenhöhenabnahme und Schichtdickenzunahme stehen, sowie (in relativen Zahlen) den Abfall der der senkrecht zur Strahlenrichtung stehenden (normalen) und der horizontalen Fläche zustrahlenden Intensität, wie er nach Rechnung sein sollte; bei großen Sonnenhöhen ist der Abfall gering, bei kleinen aber rapide und für die horizontale Fläche natürlich weit jäher als für die normale. Die Beobachtungen weichen von den errechneten Resultaten gemeiniglich in zwei Richtungen ab: die höchsten Werte werden nicht erreicht und die niedrigsten fallen noch weit niedriger aus, als sie sollten. Trübungen durch Staub und durch oft unsichtbar bleibende Kondensationen des Wasserdampfes bilden die Hauptursachen. So pflegt im Tagesgange um Mittag eine kleine Senkung einzutreten dergestalt, daß zwei Tagesmaxima am Vor- und Nachmittage entstehen; der Vormittag weist oft größere Intensitäten auf als der Nachmittag; im Sommer treten auch auf hochgelegenen Bergstationen diese Erscheinungen auf. Mit der Höhe über dem Meeresspiegel steigt die Intensität: in Teneriffa wurden gemessen (in Verhältniszahlen):

[48]) Smithsonian Miscellan. Collect. Vol. 60 Nr. 18, 1913. Dies Instrument zeichnet sich durch Einfachheit und Konstanz, sowie durch Widerstandsfähigkeit auf dem Transport besonders aus; mit seiner Hilfe sind in den letzten Jahren die in den Hauptinstituten der Kulturländer im Gebrauch stehenden Standardinstrumente miteinander verglichen und angeschlossen an die von Abbot aufgestellte Standardskala. Das Instrument ist zu beziehen von dem Astrophys. Observatory of the Smithsonian Institution zum Preise von 100 Doll.

	in Metern über Meeresniveau		
Sonnenhöhe	850	2225	3683
10°	1	1,34	1,50
30°	1	1,18	1,25
80°	1	1,11	1,17

Als sichere Maxima gelten Werte von 1,64 $\frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Minuten qcm}}$ (Pic von Teneriffa 3683 m, Mount Whitney 4400 m), doch sind bisweilen höhere gemeldet: so glaubt Crova auf dem Mont Ventoux in 2000 m Höhe 1,9 mit Sicherheit bestimmt zu haben und Stankiewicz meldet vom Pamir sogar 2,01, womit der Solarkonstantenwert von 1,932 schlecht im Einklang steht.

Je dampfärmer die Luft ist, um so größer wird die Intensität gefunden — wir hörten ja Seite 509 und Seite 512 von der Absorptionsfähigkeit des Wasserdampfes —, so war in Kiew bei einer Atmosphärenschicht von 3,7 die Atmosphäre im Januar ebenso transparent wie bei der Dicke 1,1 im Juli in Montpellier, und Angström fand an einem heiteren klaren Wintertage in Upsala einen Wert, der dem auf dem Pic von Teneriffa bei gleicher Dicke der durchstrahlten Schicht gleichkam. Der Wasserdampfgehalt der Luft in 3700 m Höhe zu Teneriffa im Sommer wäre danach gleich dem zu Upsala in Meeresniveau an heiteren Wintertagen herrschenden. Westman (Upsala) und Gorczynski (Warschau) fanden bei guter Übereinstimmung, daß der Zunahme des Dampfdruckes um 1 Millimeter eine Abnahme der Sonnenstrahlung um 0,020 bis 0,025 Kalorien entspricht; doch spricht wohl auch der Sättigungszustand, die relative Feuchtigkeit, gewichtig mit.

Die Frühjahrsmonate (März und April) weisen die stärksten, Dezember die schwächsten Strahlungswerte auf; bezieht man auf gleiche Schichtdicke, so steht der Winter mit größten Werten voran, ihm folgen der Reihe nach Frühjahr, Herbst, Sommer. Der mittlere Transmissionskoeffizient steigt in Montpellier vom Sommer zum Winter von 0,48 auf 0,71.

Neben dem Gange ist die Summe der Strahlung von größtem Interesse, und zwar hauptsächlich diejenige, welche auf die horizontale Fläche entfällt unter Berücksichtigung der Bewölkung. Durch Multiplikation der gemessenen (auf die senkrecht zum Sonnenstrahl stehende Fläche entfallenden) Intensität mit dem Sinus der Sonnenhöhe ist der der horizontalen Fläche zufallende Wert und somit auch die Strahlungssumme leicht bestimmbar. Zur Umrechnung der auf diese Weise erhaltenen „möglichen" Wärmesummen in die effektiven bedarf es des Zurückgreifens auf den Sonnenscheinautographen und der Einführung der von ihm gezeichneten wirklichen Sonnenscheindauer in die Rechnung[15]). Die auf diese Weise ermittelten mittleren täglichen Wärmesummen zeigt für einige, recht verschieden gelegene Orte die nachfolgende Tabelle[16]):

---

[15]) Da diese Umrechnungen auf die Horizontalfläche und auf die durch die Bewölkung gegebenen Verhältnisse für jede Stunde einzeln ausgeführt werden müssen, so werden sie, auch wenn man sich auf Monats- und Jahresmittel beschränkt, zeitraubend; die Berechnung der auf vertikale Flächen bestimmter Himmelsrichtung (z. B. Hauswänden) entfallenden Summen stellt freilich noch wesentlich größere Anforderungen.

[16]) Die Werte sind nicht streng vergleichbar, da sie in verschiedenen Jahren gemessen sind.

Mittlere tägliche solare Wärmemengen. Gramm-Kalorien pro Quadratzentimeter.

Zeit	Montpellier	Davos	Wien	Kiew	Warschau	Potsdam	Stockholm	Spitzbergen
geogr. Breite	43°36'	46°48'	48°15'	50°24'	52°13'	52°23'	59°20'	79°53'
Januar	82	74	23	24	15	29	12	0
Februar	127	118	52	62	27	48	28	0
März	184	193	109	93	74	100	67	15
April	229	240	189	122	123	213	139	53
Mai	296	309	256	318	266	277	313	143
Juni	331	340	**287**	325	278	**331**	**483**	127
Juli	**325**	**348**	284	**328**	**294**	275	339	114
August	293	333	242	306	232	238	231	55
September	225	269	155	227	140	165	137	46
Oktober	135	164	72	125	59	60	49	8
November	90	93	29	34	13	32	10	0
Dezember	81	81	15	18	5	16	8	0
Mittel	197	214	143	166	130	148	151	45
Summen in Kilogramm-Kalorien.								
Winter	6,90	7,5	2,61	3,0	1,39	2,46	1,28	0,0
Frühling	21,25	22,8	16,97	16,6	14,25	18,08	17,78	6,4
Sommer	28,55	32,0	24,88	29,4	24,89	25,85	30,59	9,1
Herbst	13,84	15,7	7,87	11,7	7,02	7,45	5,90	1,2
Jahr	71,94	78,0	62,33	60,74	47,35	58,87	55,55	16,9
Prozente der für die Breite möglichen Wärmemengen (ohne Wolken).								
Jahr	59	55	(55)	49	48	48	(52)	22

Bei diesen Berechnungen ist der Einfluß der vom Himmel ausgehenden diffusen Wärmestrahlung nicht mit einbezogen. „Sie entgeht noch der gewöhnlichen Messung," wie von Hann in seinem Lehrbuch der Meteorologie sagt, aber wir wissen, daß ihr Einfluß ein bedeutender ist. Aus den Lufttemperaturen läßt sich ihr Totaleffekt berechnen; so wissen wir z. B., daß in Mitteleuropa dem Erdboden im Januar von der Atmosphärenstrahlung zwei- bis dreimal mehr Wärme zugeführt wird als von der direkten Sonnenstrahlung; an heiteren Sommertagen dürfte daselbst die horizontale Fläche von der Atmosphäre dieselbe Wärmesumme zugestrahlt erhalten wie von der Sonne. Die Atmosphäre strahlt eben Tag und Nacht, die Sonne nur am Tage und mit sehr geschwächter Intensität bei tiefem Sonnenstande (s. Tabelle S. 518). Über den Wärmehaushalt der Erde und Atmosphäre wird im Abschnitt C ausführlich berichtet.

Die großen Schwierigkeiten, welche die Bestimmung der Wärmestrahlung des Himmels bietet, sollen hier nicht im einzelnen erörtert werden; sie beruhen zum größten Teil darauf, daß man sich von der Wärmestrahlung der Umgebung nicht mit genügender Sicherheit unabhängig machen kann. Naturgemäß ist diese Schwierigkeit nachts geringer und so bestehen auch diesbezüglich einige mit Vertrauen aufzunehmende Reihen. Es wurden in wolkenloser Nacht gefunden:

Ort	Neapel	Wien	Zürich	Davos	Sonnblick		Upsala	N.-Amer.
Höhe	60 m	220 m	440 m	350 m	3100 m		20 m	1160 m
Temperatur	22°	19°	15°	−6°	−12°	−2°	0–10°	20°
Ausstrahlung	0,18	0,25	0,15	0,15	0,20	0,20	0,15	0,17 Kal.
Gegenstrahlung der Atmosphäre.								
	0,46	0,41	0,30	0,21	0,12	0,19	0,30	0,29 Kal.

Unter „Ausstrahlung" ist hierbei der gemessene Wärmeverlust eines Quadratzentimeters Horizontalfläche in $\frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Minuten cm}^2}$ zu verstehen, unter „Gegenstrahlung der Atmosphäre" die berechnete Differenz zwischen dem Verlust, welcher bei Abwesenheit der Atmosphäre eintreten würde, und dem durch Messung ermittelten. Im Mittel könnte man nach obigem wohl eine Ausstrahlung von 0,14 annehmen gegen 0,60 bei Abwesenheit der Atmosphäre; danach setzt auch der klare Nachthimmel den Strahlungsverlust auf den 4. Teil herab.

Aus solchen Nachtmessungen hat sich ergeben, daß die Strahlung der Atmosphäre mit Zunahme der Bewölkung wächst und im allgemeinen um so größer ist, je tiefer die Wolken stehen, daß die Ausstrahlung mit zunehmender Höhe über dem Meere steigt und die Strahlung der Atmosphäre gleichzeitig fällt. Emden hat folgende Werte für die Abnahme der Strahlung der Atmosphäre mit der Höhe gefunden für Temperaturen von −10° und +10°

Höhe	0	1000	2000	3000	4000	5500 meter
−10°	0,32	.27	.21	.14	.09	.05
+10°	0,44	.37	.28	.19	.13	.06

An Versuchen, die Wärmestrahlung der Atmosphäre auch am Tage zu bestimmen, hat es nicht gefehlt; unter Anwendung sehr ausgedehnter Schutzmaßregeln und recht komplizierter Korrekturrechnungen hat Homén in Südfinnland wohl zweifellos die bisher sichersten Resultate gewonnen: es galt zunächst die Richtung der Strahlung mit Sicherheit zu bestimmen, d. h. festzustellen, ob am Tage eine Wärmestrahlung von der Erdoberfläche zum Himmel (Ausstrahlung) oder umgekehrt (Einstrahlung) stattfindet. Homén fand, daß an wolkenlosen Tagen stets Ausstrahlung, an bedeckten Tagen stets Einstrahlung statthat und daß in allen Nächten, ganz gleich, ob bedeckten oder unbedeckten Himmels, stets die Ausstrahlung überwog. An klaren Tagen betrug die Ausstrahlung um die Mittagszeit gut so viel wie in klaren Nächten (0,2 bis 0,3 $\frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Minuten cm}^2}$), an bedeckten Tagen überwog die Vormittagseinstrahlung diejenige des Nachmittags. Auch konnte er feststellen, daß die Ausstrahlung nach verschiedenen Himmelszonen verschieden groß war, sich in Sonnennähe in Einstrahlung verwandelte und daß auch einzelne helle Wolken die Ausstrahlung in Einstrahlung verkehren konnten.

Der Einfluß der Ausstrahlung drückt sich aus in den Temperaturdifferenzen, welche zwischen den ausstrahlenden Körpern und der umgebenden Lufttemperatur entstehen; die Differenzen hängen natürlich außer von der Gegenstrahlung der Atmosphäre von dem Wärmeleitungsvermögen der Körper und von der Beschaffenheit der Oberfläche (ob rauh oder glatt) ab, sowie von der Luftbewegung. In Karlsruhe ist beobachtet, daß der Schnee im Schatten der Häuser bei +10° Lufttemperatur infolge Ausstrahlung gegen den heiteren Himmel nicht schmolz und daß das Tauwasser trotz der 10° Luftwärme sofort wieder gefror, sobald es in den Schatten gebracht wurde. In Arabien ist in 2000 m Höhe bei 8° Luftwärme Eisbildung beobachtet.

Mit solchen allgemeinen Orientierungen müssen wir uns vorerst hinsichtlich der Wärmestrahlung des Himmels zufrieden geben und können über ihre Verteilung über den Himmel höchstens Analogieschlüsse aus den in den nächsten Abschnitten zu besprechenden Licht- und chemisch wirksamen Strahlungen ziehen. Festhalten müssen wir dabei, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Strahlungen

und der der Wärme darin besteht, daß erstere stets nur in einer Richtung vom Himmel zur Erde, letztere aber wechselnd in beiden Richtungen statthaben kann. Die horizontale, mit der umgebenden Luft im Temperaturgleichgewicht stehende Fläche treffen gleichzeitig Wärmestrahlen (Einstrahlung von der Sonne und ihrer unmittelbaren Umgebung) und Kältestrahlen (Ausstrahlung zum weitaus größten Teile des Himmelsgewölbes) im Gegensatz zu den, wenn auch in sehr wechselnder Stärke, stets Helligkeit vermehrenden Lichtstrahlen; sie empfängt Wärme und gibt solche gleichzeitig ab. Der Reiz der thermischen Strahlen ist in diesem Sinne größer als der der Licht- und ultravioletten Strahlen — dies dürfte ein nicht zu unterschätzendes physiologisches Moment sein. Gemeinsam ist allen Strahlen der Reiz, welcher aus der ungleichen Verteilung der Intensität und der Variation des Einfallwinkels stammt; er wird nur dort voll ausgenutzt, wo die Strahlen von allen Seiten Zutritt haben. Für die Verteilung der Intensitäten gibt die die Linien gleicher Helligkeit, bezogen auf Zenit = 1, zeigende Isophotenkarte L. Webers (s. S. 526) einen guten Anhalt, die Intensitätsdifferenzen sind aber bei den Wärmestrahlen wesentlich größer zu mutmaßen, als sie nach der Karte für die Helligkeitsstrahlen gefunden sind. Mit wachsender Durchlässigkeit der Atmosphäre (z. B. mit Erhebung über dem Meeresspiegel) steigt, wie wir sahen, gleichzeitig Ein- und Ausstrahlung — also auch der thermische Reiz. Mit zunehmender Durchlässigkeit der Atmosphäre werden auch die Kontraste aller Strahlungen an den verschiedenen Teilen des Himmels größer — beides im Verein, unterstützt durch Reflexwirkungen und Windstille, dürfte den auffallenden Strahlungsreiz des Höhenklimas erklären.[17]

5. Die Helligkeitsstrahlung.

Die Annahme liegt nahe, man könnte aus der Gesamtausstrahlung durch geeignete Strahlenfilter jeden beliebigen Teil herausschneiden und für sich bestimmen. Dem stehen Bedenken entgegen: Angenommen, es gelänge, für jeden gewünschten engeren Spektralbezirk haltbare monochromatische Filter zu konstruieren, und man wollte die unvermeidlich durch sie hineingetragenen kleinen Fehler infolge Reflexion und Brechung auf sich nehmen, so verblieben doch zwei bedeutende Schwierigkeiten, indem die zu messende Größe so klein wird, daß der angewandte Maßstab nicht mehr ausreicht, und gleichzeitig das Filter infolge Absorption der Strahlen, welche es aufhalten soll, selbst zur Quelle strahlender Wärme wird. Der ersten Schwierigkeit wäre zu begegnen durch Austausch der sehr empfindlichen Galvanometer gegen noch empfindlichere, die zweite wird kaum zu beheben sein. Man wird daher zu Messungen im Bereiche der Lichtstrahlen sich nach wie vor der sehr empfindlichen subjektiven Methode bedienen.

---

17) Im Hochgebirge stellen sich die thermischen Strahlungsverhältnisse bei mittlerem Sonnenstande etwa folgendermaßen:

bezogen auf die Temperatur des Menschen beträgt die Ausstrahlung der (wie ein schwarzer Körper strahlenden) Horizontalfläche bei Abwesenheit der Atmosphäre

0,71 Gr. Kal./min. cm²
die Gegenstrahlung der Atmosphäre 0,20 „ „ „
also der Wärmeverlust durch Strahlung 0,51 Gr. Kal./min. cm²

Der Wärmegewinn der Horizontalfläche durch Einstrahlung beträgt 0,95. Sieht man also von Wärmeleitung an die umgebende Luft ab und betrachtet nur die Strahlung, so wird das Wärmegleichgewicht dadurch hergestellt, daß in jedem Augenblick etwa die Hälfte der Wärmezufuhr wieder abgegeben wird.

Die bestdefinierte Lichteinheit ist die in Deutschland allgemein angenommene der Hefnerkerze[18]), einer kleinen, mit Amylacetat gespeisten, zylinderlosen Lampe genau vorgeschriebener Konstruktion, deren Flammenhöhe bis auf $^1/_{10}$ mm genau kontrolliert werden kann; ihre Lichtstärke ist etwa die einer hellen Kerze. Will man nun an diesem kleinen Maß die gewaltige Lichtstärke der Sonne messen, so liegt die Schwierigkeit — wie man leicht einsieht — hauptsächlich in der Messung der Lichtschwächung, welche man anzuwenden genötigt ist. Unter den vielen, zu diesem Zweck anwendbaren Methoden hat man neben Absorptionsmitteln hauptsächlich Diafragmen (Spalten, Blenden) und (mehr als 40 Intermittenzen per Sekunde verursachende) rotierende Sektoren angewandt außer den Hilfen, welche die Polarisationsfähigkeit des Lichtes bietet; teils hat man rein spektralphotometrisch nur an einzelnen Linien beobachtet, teils an größeren Spektralausschnitten oder am ganzen Helligkeitsspektrum. Bei der großen Anzahl guter Instrumente seien aus der ersten Kategorie nur erwähnt Vierordts Spektralphotometer mit Krüß' Spektralspalt[19]), Glan-Vogels[20]) und Wilds Spetralphotometer[21]), aus der zweiten Kategorie L. Webers Milchglasphotometer[22]) und F. Martens Polarisationsphotometer[23]).

Die spektralanalytischen Methoden bezwecken die Bestimmung der Transmissionskoeffizienten und der Helligkeitsverteilung innerhalb des Spektrums; wählt man die Normalkerze zum Vergleich, so kann man durch planimetrische Auswertung und Vergleich ihrer und der bei der zu bestimmenden Lichtquelle gefundenen spektralen Helligkeitskurve (dem Purkinje'schen Phänomen Rechnung tragend durch Feststellung der photometrischen Beziehung zwischen dem weißen Licht der Normalkerze und dem als Vergleichseinheit eingesetzten, nahezu monochromatischen, bei verschiedenen Helligkeitsstufen) auch die gesamte Lichtstärke ermitteln, deren unmittelbare Messung Webers und Martens Instrumente erstreben.

Einige Resultate mögen folgen:

Transmissionskoeffizienten, gemessen von Müller (Potsdam) und Abney (Derby), denen zum Vergleich Abbots (Washington) auf bolometrischem Wege gewonnene Zahlen beigefügt sind:

Wellenlänge	Müller	Abney	Abbot
0,68 µ	0,883	0,923	0,827
0,64	0,862	0,904	0,797
0,60	0,840	0,878	0,769
0,54	0,808	0,821	0,727
0,50	0,781	0,765	0,704
0,44	0,708	0,677	0,627
0,40	—	0,602	0,540

Die Zahlen unterscheiden sich in ihrer absoluten Höhe und ihrer Abfallgeschwindigkeit doch recht bedeutend voneinander und zeigen, wie verschiedenartig das Sonnenlicht an den verschiedenen Orten ist.

Lichtmengen verschiedener Spektralgebiete und der gesamten Sonne in Beziehung zur Schichtdicke der Atmosphäre, von Abney gemessen, bezogen auf den extraterrestrischen Wert = 1:

18) O. Lummer, Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, Bd. 2, Abt. 3.
19) Poggend. Ann. 151, Seite 119—124; Rep. f. phys. Techn. 18, Seite 217—228.
20) Wied. Ann. 1, Seite 351—380; Berl. Ber. 1877, Seite 104—142.
21) Wied. Ann. 20, Seite 452—468.
22) Wied. Ann. 20, Seite 326.
23) Phys. Zeitschr. 1, 299—303.

Atmosphärendicke . . . . entspr. Sonnenhöhe . . .	1 90°	2 30°	3 19,5°	4 14,5°	5 11,5°	6 9,5°	7 8,2°	8 7,2°	32 nahe Hor.
					Lichtmenge				
Rot A $\lambda = 0{,}76\ \mu$.	0,95	0,91	0,86	0,83	0,77	0,74	0,71	0,66	0,105
Orange D $\lambda = 0{,}59$	0,87	0,75	0,65	0,57	0,49	0,43	0,37	0,32	0,009
Blau F $\lambda = 0{,}49$.	0,74	0,54	0,40	0,30	0,22	0,16	0,12	0,09	0,000
Violett H $\lambda = 0{,}40$.	0,51	0,25	0,13	0,06	0,03	0,02	0,01	0,00	0,000
					Helligkeit der Sonne				
Sonne	0,84	0,70	0,59	0,50	0,42	0,30	0,26	0,21	0,002

Man erkennt leicht: In Horizonthöhe verschwinden alle violetten und blauen Strahlen, die Sonne erscheint daher rotgelb, ihre Helligkeit ist nur gleich $^{1}/_{420}$ derjenigen der Zenitsonne, die erste Zahl der letzten Reihe 0,84 repräsentiert gleichzeitig den mittleren Transmissionskoeffizienten des gesamten Helligkeitsspektrums.

Das Spektralhelligkeitsverhältnis der Sonne zu dem der Hefnerkerze (welche diesbezüglich dem des Petroleums nahe verwandt ist) zeigen folgende von E. Köttgen in Bonn bei hochstehender Sonne zusammengetragene Reihen, auf deren 2. und 3. Rubrik weiter unten eingegangen wird; die Helligkeit der Wellenlänge 0,59 μ ist bei allen Lichtstärken gleich und = 1 gesetzt:

λ_μ	Himmelslicht		Sonne
	Blauer Himmel	Schleierwolken	
0,69	0,2599	0,2523	0,3964
0,63	0,5904	0,5714	0,6615
0,59	1	1	1
0,53	3,494	8,253	2,537
0,49	9,411	7,188	5,558
0,43	61,13	39,22	19,180

Unmittelbar ist ersichtlich, wieviel reicher an kurzwelligen, wieviel ärmer an langwelligen Strahlen das Sonnenlicht ist als das Kohlelicht, und wie jäh der Anstieg resp. der Abfall des Verhältnisses erfolgt mit Fortschreiten zu kürzeren resp. längeren Wellenlängen.

Die Abhängigkeit der spektralen Zusammensetzung von der Meereshöhe illustrieren möge schließlich noch folgende Tabelle G. Müllers, in welcher er neben seinen in Potsdam und auf Teneriffa in drei verschiedenen Höhenlagen (Orotava, Pedrogil, Alta Vista) gewonnenen Resultaten zum Vergleiche diejenigen aufführt, welche Abbot in seinen drei ähnlichen Höhenabstufungen auf bolometrischem Wege erhalten hat:

λ_μ	Washington 20 m	Potsdam 100 m	Orotava 200 m	Mt. Wilson 1730 m	Pedrogil 1960 m	Alta Vista 3200 m	Mt. Whitney 4420 m
0,68	0,827	0,860	0,855	0,931	0,939	0,956	0,952
0,65	0,805	0,845	0,816	[illegible]	0,928	0,939	0,946
0,60	0,768	0,824	0,786	0,885	0,897	0,910	0,934
0,55	0,736	0,796	0,774	0,872	0,882	0,900	0,919
0,50	0,705	0,754	0,751	0,852	0,866	0,885	0,900
0,45	0,643	0,723	0,694	0,806	0,850	0,847	0,865
0,43	0,605	0,694	0,663	0,778	0,798	0,820	0,824

„Von den drei in Meereshöhe bis zu 100 m gelegenen Stationen besitzt Potsdam die günstigsten atmosphärischen Verhältnisse, die Werte von Washington zeigen deutlich die Nähe einer großen Stadt. Die hoch gelegenen Stationen Alta Vista und Mount Whitney zeigen, wie wenig die sichtbaren Strahlen während des Durchganges durch die Erdatmosphäre an Intensität abnehmen: die roten Strahlen von der Wellenlänge 0,68 μ verlieren bei senkrechtem Durchgange in einer Meereshöhe von 3000 bis 4000 m nur 4%, die blauvioletten von der Wellenlänge 0,43 μ nur 18%."

Diese an sich interessanten relativen Zahlen lassen die Frage nach der absoluten Größe der Sonnenhelligkeit nicht ruhen: Von älteren, mit mehr oder weniger sicher aufgedeckten Fehlern behafteten Messungen abgesehen, liegt diesbezüglich nur eine Bestimmung von Fabry vor, welcher die Beleuchtungsstärke der Zenitsonne mit etwa 100 000 Meterhefnerkerzen (MHK) feststellte, sowie eine Berechnung Ejnar Hertzsprungs aus einer Energiekurve der Hefnerkerze und der extraterrestrischen Sonne, welche auf eine Beleuchtungsstärke der extraterrestrischen Sonne von 150 000 MHK führt, sowie vom Verfasser in 1600 m Höhe ausgeführte längere Messungsreihen, in welchen bei hochstehender Sonne Werte von 146 000 MHK direkt gemessen sind und aus welchen sich die Helligkeit der Zenitsonne auf (im Mittel) 154 000 MHK berechnet. (Die Zahl will sagen, daß die Zenitsonne auf der horizontalen Fläche dieselbe Beleuchtungsstärke hervorrufen würde wie 154 000 in 1 m Abstand von der Fläche aufgestellte Hefnerkerzen.) Die hierbei angewandte Methode[25] ist von L. Weber ausgearbeitet und beruht auf Einstellung auf gleiche Sehschärfe, welche bei Tageshelle ein sehr konstantes Maß darstellt. Sie hat den Vorzug, daß man nur in 2 Spektralbezirken, Grün und Rot, mißt und aus ihnen die Helligkeit des ganzen sichtbaren Spektrums ableitet. Basierend darauf, daß das Verhältnis zweier Lichtstärken eine Funktion des Verhältnisses der Lichtstärken zweier Spektralbezirke ist, hat nämlich L. Weber den jedem möglichen Wert des Quotienten $\frac{\text{grün}}{\text{rot}}$ entsprechenden Reduktionsfaktor k experimentell ein für allemal für sein Instrument festgestellt, so daß man in der Praxis nach Feststellung des grünen und roten Helligkeitswertes und Bildung ihres Quotienten nur der Tabelle den zugehörigen Faktor k zu entnehmen und mit ihm den in Rot gefundenen Wert zu multiplizieren hat, um den „Helligkeitsäquivalenzwert" zu finden. Das Experiment hat bewiesen, daß man den Faktor nicht nur zur Bestimmung des dem Kohlelichte näher stehenden Sonnenlichtes, sondern auch des spektral sehr abweichenden, diffusen Lichtes unbedenklich anwenden kann (s. Dissert. J. Stuhr, Kiel 1908). Nach dieser Methode läßt L. Weber in Kiel seit 1890 regelmäßig um die wahre Mittagszeit die mittlere Ortshelligkeit, d. h. die Beleuchtung der horizontalen Fläche durch Sonne + Himmelsgewölbe messen. Eine dreijährige Parallelreihe aus 1908/10 besteht aus Davos — der Vergleich beider zeigt die große Überlegenheit des Hochgebirges an absoluter Helligkeit und an günstigerer Verteilung derselben über das Jahr.

Neben der Helligkeit der horizontalen Fläche, dem Oberlichte, interessiert das Vorderlicht, d. h. die Beleuchtung, welche vertikale Flächen erfahren. Dasjenige der Südseite überwiegt in Kiel bei Sonnenschein im Mittel achtmal die der Nordseite und sechsmal die der Ost- und Westseite, doch variiert dies Verhältnis stark mit der Sonnenhöhe. Mit steigender Sonnenhöhe nehmen alle Vorderlichthelligkeiten stark ab, Bewölkung verringert die Kontraste.

---

[25] Wied. Ann. 29, 331—337.

Die Helligkeitsstrahlung des Himmels (außer der Sonne) können wir im Gegensatz zu seiner Wärmestrahlung sehr gut bestimmen, es ist aber noch selten geschehen. Seine Spektralzusammensetzung haben H. C. Vogel in Potsdam und E. Köttgen in Bonn untersucht; in Tabelle Seite 524 finden sich die Resultate der letzteren in Gestalt des Vergleiches mit dem Spektrum der Hefnerlampe und des Sonnenlichtes; die roten Strahlen (0,69 μ) sind im Himmelslicht nur $^1/_2$ so hell wie die der Hefnerkerze, die blauvioletten (0,43 μ) aber sechzigmal heller und dreimal heller als die der Sonne. Leichte Schleierwolken verschieben die Verhältnisse bereits beträchtlich.

Crova stellte ähnliche Messungen in Montpellier und auf dem benachbarten, 2000 m hohen, Mont Ventoux an und konnte feststellen, daß mit der Höhe die kurzwelligen Strahlen des Himmelslichtes schneller an Intensität zunehmen als die der Sonne. In Montpellier gesammelte Jahresreihen beweisen, daß das Himmelsblau im Winter am tiefsten, im Sommer am hellsten, morgens viel tiefer als mittags und etwas tiefer als abends war.

Von Wichtigkeit ist das Verhältnis des Anteiles, den Sonnenlicht und diffuses Himmelslicht an der Beleuchtung der horizontalen Fläche haben: Dasselbe wächst mit steigender Sonne, da das diffuse Licht nicht in demselben Maße zunimmt wie das Sonnenlicht, und es ist um so größer je tiefer blau der Himmel ist, steigt also mit der Meereshöhe. Bei wolkenlosem Himmel liefert in Davos im Jahresmittel die Sonne 88,5%, der Himmel nur 11,5% zur Beleuchtung der horizontalen Fläche — Vergleichszahlen aus der Ebene fehlen leider.

Die Verteilung der Helligkeit am Himmel ist mehrfach untersucht: Die Helligkeit jedes Himmelspunktes wird bestimmt einerseits durch seine Entfernung von der Sonne, anderseits durch diejenige vom Horizont; mit wachsender Höhe über dem Horizont und mit wachsender Sonnendistanz nimmt sie ab, das Minimum liegt im Sonnenvertikal in 80 bis 90° Sonnenabstand je nach Sonnenhöhe; die Helligkeit ist daselbst etwa 1 Millionteil derjenigen der Sonne. Schwierigkeit hat die Messung in unmittelbarer Sonnennähe, sie ist erst vor kurzem gelungen: Bei klarster, hochstehender Sonne fand sich in Kiel in $^1/_4$° Sonnenabstand $^{30}/_{100000}$ und in 5° Abstand $^{10}/_{100000}$ der Sonnenhelligkeit. Folgende „Isophotenkarte" zeigt nach L. Webers Messungen, projiziert auf die horizontale Ebene, die Helligkeitsverteilung in Kiel an einem wolkenlosen Tage bei hochstehender Sonne; das Spiegelbild der Zeichnung würde die Ostseite des Himmels darstellen.

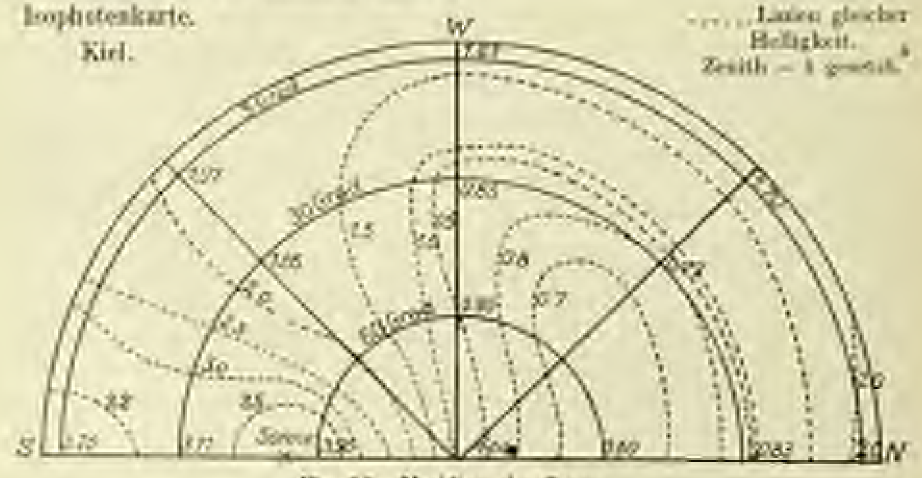


Fig. 93. Meridian der Sonne.

6. Die chemisch wirksame Strahlung.

Die chemische Intensität der Sonnen- und Himmelsstrahlung ist am eifrigsten studiert. Die Erkenntnis ihrer großen Wichtigkeit für die Pflanzenwelt spornte dazu ebenso an wie die meist große Einfachheit der Untersuchungsmethoden, welche im umgekehrten Verhältnis zu der Schwierigkeit der Aufgabe steht, denn am variabelsten und am schwersten sicher faßbar ist die Sonnenstrahlung im kurzwelligen Spektralteil. Die Beobachtungsmethoden zerfallen in wenige objektive und zahllose subjektive. Von ersteren sind zu erwähnen: Bunsens Knallgasphotometer, Marchands Photantitypimeter und Eders Aktinometer; das Knallgasphotometer hat wegen seiner Gefährlichkeit keine Verbreitung gefunden, Marchands und Eders Aktinometer, welche auf Zerlegung von Eisenchlorid und Oxalsäure bzw. Sublimat und oxalsaurem Ammoniak unter Einwirkung der Bestrahlung und Messung der entstehenden Kohlensäure beruhen, sollten, sofern ihre Abhängigkeit von der Temperatur nicht groß ist, zwecks Bestimmung von Strahlungssummen wohl mehr Beachtung finden, zumal, nachdem Eder den Einfluß der Änderung der Konzentration und der Zusammensetzung der Flüssigkeit eingehend untersucht hat. Die blauvioletten Strahlen (0,48 bis 0,43 μ) dürften hier die wirksamsten sein. Subjektiv ist das Heer der photographischen Verfahren, von welchen sich das an Bunsens photographische Methode anknüpfende Wiesnersche[27]) der weitesten Verbreitung erfreut. Es empfiehlt sich ohne weiteres durch seine Mühelosigkeit und Billigkeit, denn es gehört zu ihm nichts weiter als ein schwarzes, mit Ausschnitt versehenes Holzrähmchen und ein oder mehrere Töne der von Wiesner in Anlehnung an den ursprünglichen Bunsenschen Normalton hergestellten Farbenskala sowie ein täglich neu, aber in wenigen Minuten herzustellendes Normalpapier. Der reziproke Wert der Sekundenzahl, welche nötig ist, um dem Normalpapier den Normalton 1 zu geben, ist der Ausdruck der Intensität in ‚Bunseneinheiten': die unbegrenzte Gültigkeit des photographischen Gesetzes „Schwärzung = Intensität × Beleuchtungszeit" wird dabei vorausgesetzt. „Selbst bei sorgfältiger Ausführung können 10% Fehler vorkommen," urteilt Wiesner Seite 21 l. c., nach Erfahrungen des Verfassers können sie, namentlich bei stark blendendem Licht, weit größer werden. Diese Fehlergefahren werden aber im Vergleich zu manchen anderen photographischen Methoden aufgehoben durch die Sicherheit des Normaltones und des immer auf denselben (freilich weit ausgedehnten, Maximum 0,393 bis 0,296 μ) Spektralteil ansprechenden Normalpapieres. Nicht ohne Erfolg fügte von Schrötter zu dem Wiesnerschen Aktinometer ein Aesculinfilter, welches die Strahlen von kürzerer als 0,410 μ Wellenlänge absorbiert. Durch je eine mit und ohne Filter ausgeführte Messung erhält man aus der Differenz den dem kurzwelligsten Spektralteil (unterhalb 0,410 μ) zukommenden Strahlungseffekt. Von allen photographischen Methoden weitaus exaktest, wenn auch am mühsamsten, ist wohl die von L. Weber vorgeschlagene, von H. König[28]) beschriebene, welche an die photographische Wirkung der Lichteinheit (Hefnerkerze) anknüpft — sie dürfte höchstens mit 2½% mittleren Fehler behaftet sein. (Man sichere sich aber für längere Messungsreihen einen genügenden Vorrat Papieres gleicher Emulsion.) Für genaue Messungen der direkten Sonnenstrahlung dürfte allein das auf dem Hallwachseffekt (Entladung negativer Elektrizität unter der Einwirkung kurzwelliger Strahlen) beruhende Instrumentarium geeignet sein; in jüngster Zeit ist nachgewiesen, daß er sich auch

---

[27]) J. Wiesner, Lichtgenuß der Pflanzen. Leipzig, Engelmann 1907, Seite 10 ff.
[28]) Archiv d. Ver. d. Fr. d. Natur i. Mecklbg. 54. Jahrg., Seite 283 ff.

hier in Wirklichkeit um chemische Wirkung zwischen Metall und dem umgebenden Gase handelt. Elster und Geitel haben ihr gutbewährtes Zinkkugelphotometer[27], auf welches außer dem reinen Ultraviolett nur ein winziger Teil des sichtbaren Violett wirkt, nach jahrelangem Streben vor kurzem zu ersetzen versucht durch ein mit einer Kalium-, Zink- und Kadmiumzelle ausgestattetes lichtelektrisches Photometer[28], welches ermöglicht, je nach Zellenwahl das blauviolette, ultraviolette und alleräußerste ultraviolette Spektrum getrennt zu untersuchen, und viel Erfolg verspricht.

Nur wenige längere, nach der photoelektrischen Methode angestellte Untersuchungsreihen über die Intensität der kurzwelligen direkten Sonnenstrahlung liegen vor; sie zeigen, daß diese Strahlung weit mehr als die langwellige abhängig ist von der Sonnenhöhe, gleichzeitig aber auch von dem atmosphärischen Zustande dergestalt, daß plötzliche Schwankungen ohne erkennbare Ursache häufig vorkommen. Das Tagesmaximum tritt im Gegensatz zur Wärmestrahlung am frühen Nachmittag, das Jahresmaximum im Juli ein; mit zunehmendem Dampfdruck wächst die Intensität — gleichfalls im Gegensatz zur Wärmestrahlung. Zwei in Wolfenbüttel und Davos durchgeführte Jahresreihen zeigen überraschende Ähnlichkeit und die große Abhängigkeit dieses Elementes von der Jahreszeit; diese verbietet leider einen Vergleich zwischen den in Egypten, Indien und Wien zu verschiedenen Jahreszeiten gewonnenen Werten. Die nach dieser Methode gefundenen Transmissionskoeffizienten der ultravioletten Strahlung schwanken zwischen 0,27 bis 0,37, während die einzige für Blauviolett vorliegende Reihe, mit der Kaliumzelle im Freiballon durch Bergwitz ermittelt, 0,47 ergibt, in guter Übereinstimmung mit dem in Davos für Blauviolett nach photographischer Methode gefundenen Wert von 0,51.

Aus dem reichen, nach photographischem Verfahren zusammengetragenen Material mögen hier einige Zahlen folgen, welche freilich infolge Verschiedenheit und Ungenauigkeit der Methoden sowie verschiedener Beobachtungszeiten meist nicht absolut richtig vergleichbar miteinander sind und daher nur die ungefähren Verhältnisse darstellen:

Eine meßbare Wirkung auf die horizontale Fläche übte das kurzwellige Licht erst aus:

in Heidelberg	bei 15° Sonnenhöhe
in Lissabon	10°
auf Bernina-Hospiz (2300 m)	6°

Der Anstieg der Intensität mit der Sonnenhöhe ist weit ausgesprochener als bei der Wärme- und Helligkeitsstrahlung.

Das direkte Sonnenlicht und das diffuse Tageslicht haben gleichen Anteil an der Gesamtbestrahlung der Horizontalfläche in:

Wien	bei 57° Sonnenhöhe
Lissabon	54°
Petersburg	50°
Heidelberg	42°
Kremsmünster (400 m, Niederösterreich)	35°
Bernina-Hospiz	16°

Die diffuse Strahlung wurde auf Bernina-Hospiz nicht größer als in Wien gefunden, die große Steigerung der Gesamtstrahlung rührte nur von der direkten Sonne her. Die Maximalverhältnisse von Sonnenlicht zu diffusem Licht wurden gefunden

---

27) Phys. Z. V, 238 ff.
28) Ebenda, 1914, Seite 1 ff.

in Wien mit 2 : 1, in Kremsmünster mit 2,5 : 1, im Yellowstone Park in großer Meereshöhe mit 4,5 : 1. Die Strahlungssummen (der Gesamtstrahlung auf die Horizontalfläche unter Berücksichtigung der Bewölkung) des dunkelsten Winter- und des hellsten Sommermonates standen in folgenden Verhältnissen in:

Wien	1 : 18
Fécamp	1 : 12
Kremsmünster	1 : 12
Bernina-Hospiz	1 : 6

In Fécamp übertrafen die Nachmittagssummen die Vormittagssummen.

Am Meere maß Wiesner (stets auf gleiche Sonnenhöhe bezogen) größere Intensitäten als im Binnenlande und deutete dies auf die größere Staubfreiheit der Luft; damit im Einklang standen die von ihm in Kairo klein befundenen Werte der Gesamtstrahlung bei auffallender Steigerung der diffusen. Auch Rübel konstatierte in Algier und Marokko unerwartet kleine Werte der Gesamtstrahlung — die Nähe der Wüste macht sich wohl geltend.

Als Maxima wurden gefunden:

1,500 Bunseneinheiten (BE)	. . . .	in Wien
1,612	. . . .	„ Buitenzorg (Java)
1,900	(vereinzelt gefunden)	Kremsmünster
1,800	. . . .	auf Bernina-Hospiz
2,083	. . . .	im Yellowstone Park in großer Meereshöhe
2,304	. . . .	Freiballon in 4200 m Höhe.

von Schrötter beobachtete im Freiballon eine Zunahme mit der Höhe von 0,2 BE für je 1000 m, also 45% bei 3500 m Höhe, und stellte die große Reflexkraft heller Wolken fest, indem er über solchen das Verhältnis des Oberlichtes zum Unterlichte mit 1,0 : 0,75 maß. Das Vorderlicht (die Bestrahlungsintensität der nach Norden, Süden, Osten, Westen gerichteten vertikalen Fläche) fand Wiesner in Wien bzw. in Advent-Bai (78°12′ nördlicher Breite) um die Mittagszeit mit

1,00 : 3,30 : 2,32 : 2,25 beziehungsweise
1,00 : 3,08 : 2,00 : 2,00

Schwab ermittelte in Kremsmünster 1,00 : 4,00 : 3,00 : 3,00 und, daß dies Verhältnis bei allen Sonnenhöhen konstant bleibt (im Gegensatz zu dem, was in Kiel photometrisch festgestellt wurde). Aus seinem reichen Material ergab sich deutlich die Abhängigkeit der gesamten Beleuchtung von der Sonnenstärke (S_4 ganz klare Sonne, S_3 leicht verschleiert, S_2 eben noch Schatten werfend, S_1 nur die Scheibe erkennbar, S_0 unsichtbar); die Relation ist folgende (auch in Davos aus dreijähriger Reihe bestätigte):

„Trägt man die Helligkeitsstufen als Abszissen (siehe nebenstehende Figur), die Intensitäten als Ordinaten auf, so ist die durch die Endpunkte der Ordinaten gezogene Linie eine Gerade, welche die Abszissenachse in einem Punkte schneidet, der um zwei Helligkeitsstufen unter S_0 liegt. Folglich ist das Intervall



Fig. 88.

von vollständiger Finsternis bis S_6 zweimal so groß, als das Intervall zwischen zwei der nächsten aufeinander folgenden Stufen."

Wie hierbei Sonnenhöhe und Bewölkungsgrad beteiligt sind, hat sich auf photometrischem Wege in Davos gut feststellen lassen.

Wie oben bereits erwähnt, sind die vorstehenden Zahlen mit anderen Augen zu betrachten, als die in den vorhergehenden Abschnitten gegebenen. Der Hauptvorteil, welchen die photographische Methode bietet, die Möglichkeit der Selbstregistrierung, ist merkwürdigerweise am wenigsten ausgenutzt. von Esmarch hat ein solches Instrument[27]) konstruiert, welches an einer willkürlichen Skala 6 verschiedene Sonnenstärken auf Grund der Tiefe der Schwärzung zu unterscheiden gestattet. Ein sicheres und absolute Werte lieferndes Verfahren ist jüngst von F. Hapke[28]) angewandt: er hat die oben erwähnte L. Webersche Methode, welcher der photographische Effekt der Hefnerkerze zugrunde liegt, zur Registriermethode ausgebildet. Es bedarf dabei freilich eines, durch Uhrfeder wohl schwer zu ersetzenden, kleinen Motors, welcher den strahlenschwächenden, rotierenden Sektor dauernd treibt und eines zum Arbeiten mit der Hefnerkerze geeigneten Dunkelraumes; abgesehen hiervon ist, sobald die Konstanten des Instrumentes sorgsamst festgestellt sind, das Verfahren nicht zeitraubend und erfüllt alle nur wünschbaren Anforderungen.

7. Welche Forderungen muß die medizinische Klimatologie an Sonnenstrahlungsmessungen stellen und in wie weit sind sie heute erfüllbar?

Die vorstehenden Abschnitte dürften zur Erkenntnis beigetragen haben, daß sich eine Messung der Sonnenstrahlung, auch wenn man nur ihre thermische Größe im Auge hat, nicht einfach mit dem den Namen „Insolationsthermometer" tragenden berußten Thermometer ausführen läßt, da es gilt, das Wärmequantum zu bestimmen, welches in der Zeiteinheit der Flächeneinheit durch Strahlung zugeführt wird, und der durch dies Wärmequantum erzielte Erwärmungseffekt ganz abhängt von dem physikalischen Zustande des bestrahlten Körpers und seiner Umgebung. Angesichts der Fülle und Schwierigkeit der besprochenen Probleme könnten aber wohl Zweifel aufkommen, ob ihre Lösung denn überhaupt möglich ist bei dem oft so jähen Wechsel der zu bestimmenden Größe. Die medizinische Wissenschaft muß, nachdem sie erkannt hat, daß die Sonnenstrahlung auf den menschlichen Organismus biologische Einflüsse ausübt, welche allein durch ihre thermische Kraft nicht zu erklären sind, und daß gewisse Wirkungen (Anregung der Nerven und Muskeln) von den Lichtstrahlen, andere (Beeinflussung der Zusammensetzung des Blutes, Keimtötung) von den kurzwelligen, insbesondere den ultravioletten, ausgehen, von der physikalischen Meteorologie Auskunft fordern über die Intensität der Wärmestrahlung, Helligkeitsstrahlung (möglichst in verschiedenen Spektralteilen) und ultravioletten Strahlung: 1. in der direkten Sonnenstrahlung, 2. in der vom Himmel ausgehenden diffusen Strahlung, 3. über die räumliche Ausbreitung derselben, insbesondere über die auf die horizontale Fläche (Oberlicht) und auf die in verschiedener Weise gegen die Sonne orientierten Vertikalflächen (Vorderlicht) entfallenden Anteile an Sonnen- und Himmelsstrahlung, und zwar in ihrem Wechsel mit Tages- und Jahreszeit, sowie von Ort zu Ort. Sie wird

[27]) Dasselbe ist von R. Fueß, Berlin-Steglitz, zu beziehen.

[28]) Dissertation Kiel 1913: „Über fortlaufende Registrierung der Ortshelligkeit".

die Auskunft verlangen in Gestalt von mittleren monatlichen Tageskurven sowie von Jahreskurven; die spektrale Zusammensetzung der Strahlung wäre aus solchen Kurven für jeden gewünschten Termin unmittelbar zu erkennen. Neben den Intensitäten wären die mittleren monatlichen und jährlichen Strahlungssummen beizubringen. Hand in Hand mit diesen Messungen müßten solche des Staubgehaltes und der Durchsichtigkeit der Luft gehen.

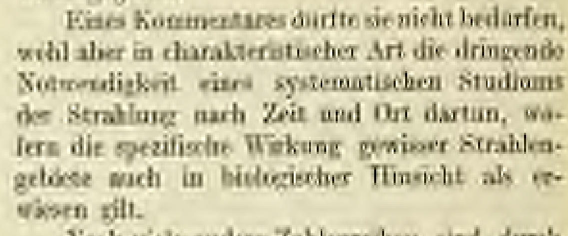
Sind diese Forderungen erfüllbar?

Die Frage dürfte im allgemeinen bejahend zu beantworten sein und der gegebene Weg wäre wohl der, daß man die bei wolkenlosem Himmel geltenden „Normal"werte für alle Azimutal- und Höhenstellungen der Sonne, also für alle Tages- und Jahreszeiten, mißt und durch Vergleich mit diesen Normalwerten die meteorologischen Einflüsse, insbesondere der Bewölkung, ihrer Größe nach bestimmt. Die Aufgabe ist eine umfangreiche und um so schwieriger, je ungünstiger die Bewölkungsverhältnisse des Beobachtungsortes sind, man wird aber doch in dem ganzen, den deutschen Arzt interessierenden, Gebiet an sie heranzutreten wagen können: 1. weil, wenn sie einmal gelöst ist, die Bestimmung der Strahlungsgrößen fortan zurückgeführt ist auf diejenige der laufenden meteorologischen Beobachtungen, 2. weil die „Normal"-werte sich sicherlich nur innerhalb weiter Ländergebiete erheblich ändern, eine an einem Orte durchgeführte Bestimmung also für eine weite Umgebung Gültigkeit haben dürfte. Zeiten atmosphärisch-optischer Störungen, wie sie im Jahre 1912 durch den Katmaiausbruch auf einem großen Teil der nördlichen Hemisphäre und im Jahre 1883 durch den Krakatauausbruch fast auf der ganzen Erde herbeigeführt sind, wären zur Bestimmung der Normalwerte natürlich ungeeignet. Um der Möglichkeit kleiner Schwankungen, über deren Bedeutung wir heute noch nichts mit Sicherheit sagen können (etwa infolge Änderung der Solarkonstante oder infolge optischer Störung durch kleine Mengen terrestrischen oder extraterrestrischen Staubes), Rechnung zu tragen, würde es sich empfehlen, die Beobachtungen an allen Orten gleichzeitig aufzunehmen.

Der Verfasser hat die Durchführung der Arbeit unter den freilich sehr günstigen Hochgebirgsverhältnissen versucht; aus den von ihm in Davos zusammengetragenen Tabellen kann man für jede beliebige Stunde jeden beliebigen wolkenlosen Tages entnehmen, welche Wärme-, Helligkeits-, blauviolette und ultraviolette Intensität die direkte Sonnenstrahlung hat, wie groß die Beleuchtungsstärke der horizontalen Fläche (Ortshelligkeit) und ihre Bestrahlung mit chemisch wirksamen Strahlen ist, und wieviel Anteil daran die Sonne und das Himmelsgewölbe hat — alles in absolutem Maße gemessen mit Ausnahme der ultravioletten Strahlung, in welcher ein einheitliches Maß noch nicht existiert und daher das von Elster und Geitel eingeführte gewählt ist. Aus dreijährigen Reihen ist der mittlere Einfluß der Bewölkung und Sonnenstärke (nach den 5 in der Meteorologie gebräuchlichen Graden) auf die Ortshelligkeit und die Bestrahlung der horizontalen Fläche mit chemisch wirksamen Strahlen festgelegt, so daß man aus ihm, kombiniert mit den Normalwerten, auch für alle nur möglichen meteorologischen Verhältnisse einen guten Mittelwert anzugeben imstande ist. Die mittleren Tagessummen der Wärme- und Helligkeitsstrahlung sind für jeden Monat einzeln und für das Jahr berechnet, und zwar für die senkrecht zur Strahlenrichtung stehende sowie für die horizontale Fläche (freilich unter Vernachlässigung der Wärmeausstrahlung), im letzteren Falle auch mit Rücksicht auf die Bewölkung, es sind also neben den möglichen die wirklichen Verhältnisse, soweit als angängig, berücksichtigt. In gleich ausgedehntem Maße ist das Verhältnis des Sonnenlichtes zum Schattenlicht und die spektrale Zusammensetzung beider nach mehreren Farben bestimmt.

Eine Kurventafel betreffend die Größe und den Wechsel der spektralen Zusammensetzung der direkten Sonnenstrahlung (ihren Gehalt an Wärme- — UR — und ultravioletter — UV — Strahlung zu den verschiedenen Tages- und Jahreszeiten) sei hier wiedergegeben:





Eines Kommentares dürfte sie nicht bedürfen, wohl aber in charakteristischer Art die dringende Notwendigkeit eines systematischen Studiums der Strahlung nach Zeit und Ort dartun, sofern die spezifische Wirkung gewisser Strahlengebiete auch in biologischer Hinsicht als erwiesen gilt.

Noch viele andere Zahlenreihen sind durch den Vergleich unter sich interessant, ihren eigentlichen Wert erhalten aber solche Untersuchungen (soweit sie auf die Klimatologie angewandt werden) erst durch den Vergleich mit analogen Zahlen anderer Orte. Die in den vorhergehenden Kapiteln erbrachten Beispiele haben wohl bereits bewiesen, wie verstreut und lückenhaft solche vorliegen. Einwandfreie Vergleiche auf Grund synchroner lückenloser Jahresreihen waren dem Verfasser nur möglich mit Potsdam hinsichtlich der Wärmestrahlung, Kiel hinsichtlich der Helligkeit und Neubrandenburg (Mecklenburg) hinsichtlich der chemisch wirksamen Strahlung. Einige Angaben seien erlaubt:

Im Winter spendet die Sonne Davos die dreifache Wärmemenge derjenigen, welche Potsdam erhält, im Sommer etwa die gleiche, im Jahresmittel die 1½fache.

Im Winter ist die mittägliche Ortshelligkeit in Davos die 6fache derjenigen in Kiel, im Sommer nur die 1,8fache, im Jahresmittel die 2,5fache.

Im Winter ist die mittägliche chemisch wirksame Gesamtstrahlung in Davos dreimal so groß als in Neubrandenburg, im Sommer nur 1,1mal, im Jahresmittel 1,6mal so groß.

In der Größe dieser Differenzen spricht sich die klimatische Bedeutung der Strahlung ohne weiteres aus.

Unterblieben sind bisher in Davos Messungen des Vorder- und des Reflexlichtes und des Staubgehaltes der Luft. Das erstgenannte macht das inzwischen von L. Weber konstruierte Relativphotometer leicht ausführbar; für das wenig definierte, ganz von lokalen Verhältnissen abhängige, aber sehr wichtige (denn es ist wohl ohne weiteres klar, daß See- und Meeresflächen, Wiesen-, Sand- und Schneeboden die diffuse Strahlung nach Intensität und spektraler Zusammensetzung

stark beeinflussen müssen) Reflexlicht wäre die Wiesnersche Methode genügend; Aitkens Staubzähler löst die dritte Aufgabe vortrefflich.

So ausgedehnte Vergleichungen, wie sie im Sinne der medizinischen Klimatologie anzustellen wären, sind freilich nicht gar so leicht ausgeführt, wie es wohl den Anschein haben möchte. Eine einheitliche Organisation ist durchaus nötig, welche über Beobachtungszeit, -art und -methoden sowie über die geeignete Verarbeitung des Materials bestimmt und vor allem dafür Sorge trägt, daß die zur Messung dienenden Instrumente genau aufeinander abgestimmt werden, was die peinliche Mechanik des Instrumentariums ebenso fordert wie die Schwierigkeit genauer Konstantenbestimmungen.

Es ist zu verfolgen, daß das Interesse an Strahlungsmessungen im Laufe des letzten Jahrhunderts wiederholt spontan aufgetreten, trotz der Erkenntnis ihrer großen Wichtigkeit meist aber wieder schnell erloschen ist. Das Arbeitsfeld liegt auf der Grenze zwischen Astronomie, Meteorologie und Physik und jede dieser Wissenschaften erwartet die Lösung der Aufgabe anscheinend von der anderen. Die Zentralstelle für Balneologie eint in sich die Vertreter aller Naturwissenschaften im weitesten Sinne des Wortes, alle haben sie — jeder in seiner Art — Interesse an näherer Erkenntnis der Energiequelle, welche alles irdische Leben speist — dürften da nicht die Bedingungen gegeben sein zur Aufnahme einer Arbeit „des Schweißes der Edlen wert"?

Kapitel II.

Radium und radioaktive Substanzen.

Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **Marckwald** (Berlin).

---

1. Die Strahlen.

Im Jahre 1896 machte Henri Becquerel die überraschende Beobachtung, daß von allen Uranverbindungen Strahlen ausgesandt werden, deren Wirkungen denjenigen der Kathodenstrahlen, Kanalstrahlen, vor allem aber der kurz zuvor entdeckten Röntgenstrahlen glichen. Diejenige Eigenschaft der letztgenannten Strahlen, auf der deren große praktische Bedeutung beruht, dienten zuerst auch zum Nachweise der Uranstrahlen, nämlich die Fähigkeit, durch opake Schichten hindurch auf die photographische Platte zu wirken. Indessen ist das Strahlungsvermögen der Uranverbindungen zu geringfügig, als daß die Entdeckung Becquerels mehr als ein allerdings weitgehendes theoretisches Interesse gewonnen haben würde, wenn sie nicht zur Auffindung neuer Elemente geführt hätte, die ein ähnliches Strahlungsvermögen in einem enorm viel höheren Grade zeigten. Die Zahl der bis zum Ausgang des vorigen Jahrhunderts bekannten Grundstoffe ist durch die Entdeckung der „radioaktiven" Elemente um etwa ein Viertel vermehrt worden, die freilich zum größten Teil bisher im wesentlichen nur durch ihr Strahlungsvermögen nachgewiesen und charakterisiert sind. Es wird sich daher empfehlen, daß wir uns zunächst mit dem Wesen der hier wirksamen Strahlungen etwas näher vertraut machen.

Die Gase sind bekanntlich unter gewöhnlichen Umständen Nichtleiter der Elektrizität, oder es ist wenigstens nicht nachgewiesen, daß sie auch ohne äußere Einwirkung „ionisiert" sind. Wohl aber tritt dieser Zustand ein, wenn kurzwelliges, ultraviolettes Licht, hohe Temperatur, Röntgenstrahlen oder auch andere Strahlen, von denen oben die Rede war, auf Gase einwirken. Alsdann wandern in einem elektrischen Felde die Gasionen entgegengesetzten Vorzeichens in entgegengesetzter Richtung zu den Elektroden mit Geschwindigkeiten, die wesentlich von der Elektrodenspannung abhängig sind. Nun ziehen sie sich aber auch untereinander an, werden sich also auch schon zum Teil untereinander wieder vereinigen, ehe sie zu den Elektroden gelangt sind. Das wird in um so geringerem Maße geschehen, je schneller sie wandern. Mit wachsender Elektrodenspannung wird also der Strom so lange ansteigen, bis praktisch die Gasionen alle an die Elektroden gelangen, ohne Zeit gefunden zu haben, sich gegenseitig zu neutralisieren. Dann erst wird der Strom sich auch bei steigender Spannung nicht mehr ändern, dieses Maximum der Stromintensität nennen wir „Sättigungsstrom" und haben darin also ein Maß für die ionisierende Wirkung irgend einer Strahlungsquelle. Die Apparate, die zur Messung

von Stromintensitäten dienen, nennt man Elektrometer. Eines der gebräuchlichsten Instrumente für diesen Zweck ist das Elektroskop (Fig. 88). Es besteht im wesentlichen aus isoliert aufgehängten Metallfolien, die sich bei Aufladung, je nach dem Grade der zugeführten Spannung, spreizen. Eine geeichte Skala gestattet die Ablesung der erteilten Spannung (in Volt) und wenn die Kapazität des Instrumentes bestimmt ist, auch diejenige der zugeführten Elektrizitätsmenge. Ist nun das Elektroskop mit einem Metallstab leitend verbunden, der isoliert in einen abgeschlossenen Luftraum, gewöhnlich einen hohlen Metallzylinder, hineinragt, der seinerseits geerdet ist, so wird, wenn die Luft in diesem „Ionisationsraum" durch irgend eine Strahlungsquelle ionisiert wird, das aufgeladene Elektroskop entladen werden. Die Geschwindigkeit, mit der die Entladung erfolgt, ist ein Maß für den Ionisationsgrad des Gases, wofern nur die Spannung zur Erzielung des Sättigungsstromes ausreicht.

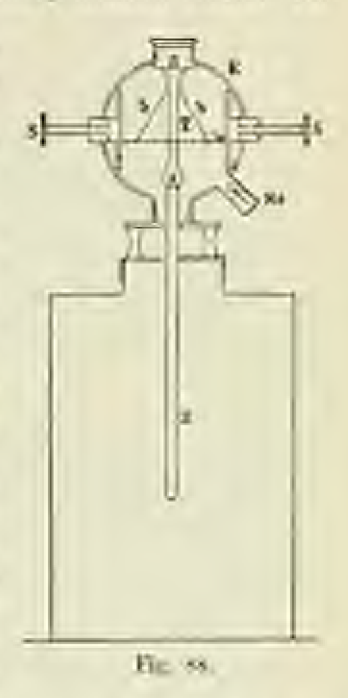


Fig. 88.

Die elektrischen Eigenschaften der Gase erleiden eine durchgreifende Veränderung, wenn sie bei sehr großer Verdünnung hochgespannten Entladungen ausgesetzt werden, wie das in den Hittorfschen oder Crookesschen Röhren der Fall ist. Alsdann werden von der Kathode aus mit enormer Geschwindigkeit Korpuskeln geradlinig abgeschleudert, die man als Kathodenstrahlen bezeichnet hat, bevor man erkannt hatte, daß hier eine Strahlung im eigentlichen Sinne nicht vorliegt. Diese Korpuskeln werden magnetisch und elektrostatisch abgelenkt. Aus der Richtung der Ablenkung ergibt sich, daß sie negative Ladung mit sich führen, aus dem Grade der Ablenkung, daß ihre Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit nahe kommen kann, und daß ihre Masse nur etwa $^1/_{2000}$ von derjenigen des Wasserstoffatoms beträgt.

Neben den Kathodenstrahlen tritt in dem evakuierten Rohr noch eine zweite Strahlung auf, die mit dem Namen Kanalstrahlen belegt worden ist. Sie ist jenen Strahlen entgegengesetzt gerichtet und wird im magnetischen und elektrischen Felde im entgegengesetzten Sinne, aber viel geringerem Grade abgelenkt. Hier hat man es also mit positiv geladenen Teilchen zu tun. Ihre Geschwindigkeit ist nur wenig geringer als diejenige der Kathodenstrahlen, ihre Masse aber viel größer, nämlich von atomarer Größenordnung.

Eine dritte Strahlengattung ganz anderer Art ist die von Röntgen außerhalb der Vakuumröhre nachgewiesene. Die Röntgenstrahlen entstehen sekundär bei der plötzlichen Hemmung der im Kathodenstrahl dahinsausenden Elektronen durch die Glaswand und werden als eigentliche Strahlen, also wellenförmige Ätherbewegungen von äußerst kleiner Wellenlänge aufgefaßt. Demgemäß werden sie von magnetischen und elektrostatischen Kräften nicht abgelenkt.

Von den radioaktiven Stoffen gehen nun, wenn wir von wenig bedeutungsvollen und wenig untersuchten sekundären Erscheinungen absehen, dreierlei Strahlungen aus, die als α-, β- und γ-Strahlen unterschieden werden, und zwar sendet ein Stoff in der Regel entweder nur α- oder nur β-Strahlen aus, während mit der β-Strahlung auch γ-Strahlung verknüpft sein kann.

Die α-Strahlen sind wenig durchdringend. Sie werden durch Aluminiumfolie von einigen hundertstel Millimeter Dicke völlig zurückgehalten. Ihre Geschwindigkeit ist für jede radioaktive Substanz charakteristisch und schwankt zwischen $^1/_{10}$ und $^1/_{15}$ Lichtgeschwindigkeit. Sie gleichen den Kanalstrahlen insofern, als sie durch ihre magnetische und elektrostatische Ablenkbarkeit als positiv geladene Partikeln von atomarer Größenordnung gekennzeichnet sind. Dagegen unterscheiden sie sich von diesen dadurch, daß alle α-Strahlen Massenteilchen von gleicher Größe und gleicher Ladung darstellen, die sich eben nur durch ihre Geschwindigkeit unterscheiden. Sie sind Heliumatome, die zwei positive elektrische Ladungen mit sich führen. Sie werden von der umgebenden Materie stark gehemmt. Die schnellsten dieser Strahlen vermögen daher nicht mehr als etwa 9 cm Luft unter normalem Druck zu durchdringen und bewirken auf diesem Wege die Erzeugung von mehreren hunderttausend Gasionenpaaren. Demgemäß ist die elektrometrische Methode zum Nachweis von α-Strahlen besonders empfindlich. Ermöglicht sie es doch, radioaktive Stoffe in Quantitäten nachzuweisen, die weniger als den millionten, ja unter Umständen selbst billionten Teil eines Milligramms Substanz betragen.

Die β-Strahlen gleichen qualitativ völlig den Kathodenstrahlen, doch ist ihre Geschwindigkeit größer und kommt bei einigen Stoffen der Lichtgeschwindigkeit nahe. Sie sind daher weit durchdringender als die α-Strahlen und vermögen also, auf die gleiche Strecke berechnet, beim Passieren von Gasen nur eine weit geringere Zahl von Ionen zu erzeugen. Anderseits lassen sie sich am Elektrometer auch nach der Durchdringung mehrere Millimeter dicken Schichten von festen Körpern noch nachweisen.

Die γ-Strahlen scheinen eine Sekundärerscheinung der β-Strahlen zu sein, ähnlich wie Röntgenstrahlen aus Kathodenstrahlen entstehen. Sie sind, wie diese, weder magnetisch noch elektrostatisch ablenkbar, und werden als besonders durchdringende Röntgenstrahlen aufgefaßt, die sich durch mehrere Zentimeter dicke Bleiplatten hindurch nachweisen lassen. Ihrer geringen Absorptionsfähigkeit in Gasen entspricht ein verhältnismäßig geringes Ionisationsvermögen.

2. Die radioaktiven Stoffe.

Die Radioaktivität ist eine Eigenschaft des Atomes der strahlenden Elemente. Das zeigte sich bald nach der Entdeckung des Strahlungsvermögens der Uranverbindungen. Denn dieses hängt lediglich von dem Gehalt der Verbindung an Uran ab, ist also dem Element selbst im höchsten Maße eigen. Nachdem diese Tatsache festgestellt war, mußte man erwarten, daß auch alle Uranerze ein ihrem Urangehalt proportionales Strahlungsvermögen aufweisen würden. Bei einer Untersuchung von Uranmineralien machte nun aber das Ehepaar Curie die unerwartete Entdeckung, daß deren Strahlungsvermögen um das mehrfache höher ist, als sich nach ihrem Urangehalt berechnete. So übertraf die Joachimstaler Pechblende, die das wichtigste Ausgangsmaterial für die Urangewinnung bildet, obwohl sie nur etwa 50 % Uran enthält, das Metall um das Dreifache an Aktivität. Diese Beobachtung führte das Ehepaar Curie auf die Vermutung, daß in diesem Mineral noch irgend ein unbekannter Stoff enthalten sein könnte, der viel stärker radioaktiv als das Uran wäre. Eines der bekannten Elemente kam nicht in Frage, denn diese hatten sich alle, mit Ausnahme des Thoriums, als inaktiv erwiesen, und dieses kam in seinem Strahlungsvermögen dem Uran etwa gleich.

Im Verfolg ihrer Beobachtungen, unterwarfen die Curies die Pechblende einer sorgsamen Analyse und prüften alle daraus abgeschiedenen Bestandteile auf ihr Strahlungsvermögen. Dabei fanden sie zunächst, daß das Wismut, das in diesem Erze in einer Menge von etwa 0,3 % enthalten ist, etwa hundertmal stärker aktiv ist als das Uran. Sie nahmen an, daß diesem Wismut ein ihm sehr ähnliches, stark radioaktives Metall beigemengt sei, und nannten dieses Polonium. Bald darauf schieden sie aus der Pechblende eine noch in geringerer Quantität als Wismut vorhandene Menge Baryum ab, die sich gleichfalls fast hundertmal stärker aktiv als Uran erwies. Durch fraktionierte Kristallisation dieses Baryumchlorides gelang es ihnen, den aktiven Bestandteil vom inaktiven Baryumchlorid zu trennen, und so schließlich ein in allen chemischen Reaktionen dem Baryum sehr ähnliches Element zu isolieren, das den Namen Radium erhielt. Es ist, abgesehen von seinem Strahlungsvermögen, das dasjenige des Urans um etwa das Dreimillionenfache übertrifft, vom Baryum durch sein Spektrum und besonders auch durch sein Atomgewicht (Ra = 226) charakteristisch unterschieden.

Die Entdeckung des Radiums, dem sich später diejenige anderer stark aktiver Elemente anreihte, ermöglichte es, die Eigenschaften der oben charakterisierten Strahlen auch vermittelst weniger empfindlicher Methoden als den elektrometrischen zu studieren. Mit den verwandten Strahlengattungen teilen diese die Fähigkeit, phosphoreszierende Substanzen, wie Baryumplatincyanür, das zur Herstellung der bekannten Röntgenschirme dient, ferner Zinkblende und viele Mineralien, z. B. Willemit und Diamant, zum Leuchten anzuregen.

Von dem photochemischen Effekt der Strahlen ist schon die Rede gewesen. Aber auch viel kräftigere chemische Wirkungen vermögen sie bei längerer Einwirkung hervorzurufen. Glas färbt sich, je nach seiner Zusammensetzung, violett oder braun, Kochsalz gelbbraun, Kaliumchlorid violett. Viele Reaktionen werden durch die Strahlen katalytisch beschleunigt, wie die Bildung des Chlorwasserstoffes aus den Elementen und die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds. Der Sauerstoff wird in Ozon umgewandelt. Darauf ist ein Teil der zerstörenden Wirkung zurückzuführen, die organische Substanzen bei andauernder Bestrahlung erleiden. So wird Papier in der Nähe eines starken Radiumpräparates allmählich gebräunt und zerstört. Diese Erscheinung beruht nicht auf einer direkten Wirkung der Strahlen, sondern ist der oxydierenden Wirkung der das Radiumpräparat umgebenden Ozonatmosphäre zuzuschreiben. Sehr interessant ist ferner, daß die wässerige Lösung eines Radiumsalzes eine allmähliche Elektrolyse erleidet, so daß sich Wasserstoff- und Sauerstoffgas entwickeln. Zu den chemischen Wirkungen sind natürlich auch die physiologischen zu zählen, die in einem besonderen Kapitel behandelt werden.

Wenn die Strahlen auf undurchlässige Wände treffen, so daß sie gehemmt werden, so wird ihre Energie in Wärme umgesetzt, die sich kalorimetrisch messen läßt. Die Messung hat ergeben, daß recht beträchtliche Energiemengen von den radioaktiven Stoffen ausgehen. Ein Gramm Radium entwickelt in der Stunde 138 kleine Kalorien. Daher ist die Temperatur größerer Radiummengen gegenüber denjenigen ihrer Umgebung stets beträchtlich erhöht, was sich in einem einige Zehntel Gramm Radiumchlorid enthaltenden Fläschchen bereits mit gewöhnlichen Thermometern feststellen läßt.

Sehr bald nach der Entdeckung der Radioaktivität drängte sich die Frage auf, wie sich die neuen Erscheinungen mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie in Einklang bringen lassen. Es ist das Verdienst Rutherfords, diese Frage im Jahre 1902 durch die in Gemeinschaft mit Soddy aufgestellte, inzwischen aufs

glänzender bestätigte Hypothese vom Atomzerfall der radioaktiven Elemente in befriedigender und höchst überraschender Weise beantwortet zu haben. Diese Hypothese hat seitdem auf die Erforschung der radioaktiven Erscheinungen dermaßen befruchtend gewirkt, daß es sich empfiehlt, die Entwicklung der weiteren Forschung an der Hand dieser Hypothese zu erörtern. Zuvor aber müssen wir einige wichtige Tatsachen besprechen, die zu ihrer Aufstellung führten.

Wenn man kristallwasserhaltiges Urannitrat in Äthyläther löst, so erhält man neben der ätherischen Lösung des wasserfreien Nitrats eine wässerige Schicht, welche nur Spuren von Salz gelöst enthält. Trennt man die beiden Lösungen und läßt jede für sich verdunsten, so hinterläßt die ätherische Lösung das gesamte Urannitrat. Dieses unterscheidet sich aber von dem ursprünglichen dadurch, daß es zwar unvermindert α-Strahlen, aber nicht mehr β- und γ-Strahlen aussendet. Die wässerige Lösung anderseits hinterläßt nur einen unwägbaren Rückstand; dieser aber ist der Träger der gesamten β- und γ-Strahlung. Daraus folgt, daß dem ursprünglichen Urannitrat durch die geschilderte Behandlung eine äußerst geringe Beimengung entzogen worden ist, der allein das Vermögen zukommt, β- und γ-Strahlen auszusenden. Diesen Stoff hat man Uran-X genannt. Man kann diesen Stoff auch durch mancherlei andere Mittel vom Uran trennen. Wenn man nun aber die beiden Bestandteile des ursprünglichen Urannitrats aufbewahrt und ihr Strahlungsvermögen beobachtet, so zeigt sich, daß die α-Strahlung der Hauptmasse merklich unverändert bleibt, daß dagegen die β- und γ-Strahlung des Uran-X sich ganz gesetzmäßig mit der Zeit vermindert. Die Abnahme erfolgt in geometrischer Progression, so daß die Anfangsaktivität in ungefähr 24 Tagen auf die Hälfte, in 48 Tagen auf ein Viertel, in 72 Tagen auf ein Achtel usf. sinkt. In dem gleichen Maße aber, in dem das Strahlungsvermögen des Uran-X abklingt, nimmt das zugehörige Urannitrat wieder das Vermögen an β- und γ-Strahlen auszusenden. Die Kurven (Fig. 89) illustrieren das Gesetz, nach welchem die Abklingung bzw. das Ansteigen der Strahlung verläuft. Bezeichnet man die ursprüngliche β-Strahlung des Uran-X mit J_0, die Aktivität nach der Zeit t (in Sekunden) mit J_t, so gilt die Gleichung $J_t = J_0 \cdot e^{-\lambda t}$, in welcher e die Basis der natürlichen Logarithmen und λ eine Konstante, die sogenannte „Radioaktivitätskonstante", ist. Ihr Wert beträgt im vorliegenden Falle annähernd $3{,}2 \cdot 10^{-7}$. Diejenige Zeit, in der die Hälfte der Strahlung des Uran-X abklingt, nennt man die „Halbierungskonstante".

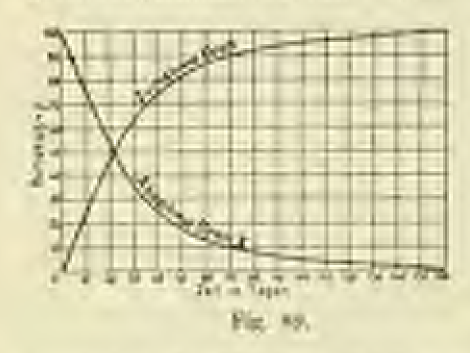


Fig. 89.

Die eben geschilderten Tatsachen deuteten nun Rutherford und Soddy sehr einleuchtend durch die Annahme, daß das Uran selbst unter Abgabe von α-Partikeln regelmäßig Uran-X-Atome bildet, welche ihrerseits unter Aussendung von Elektronen eine weitergehende, viel schneller verlaufende Veränderung erfahren. Wenn die Umwandlung des Urans im Vergleich zu derjenigen des Uran-X so langsam erfolgt, daß sich die Menge der überhaupt vorhandenen Uranatome nicht merklich in derselben Zeit vermindert, in welcher die in einem gegebenen Augenblick vorhandene Zahl von Uran-X-Atomen sich vollständig weiter umgewandelt hat, so muß augenscheinlich das Uran, nachdem es vom Uran-X getrennt worden ist, innerhalb dieser Zeit die gleiche Anzahl von Uran-X-Atomen wieder nachliefern und also sein ur-

sprüngliches Strahlungsvermögen wieder erlangen. Es befindet sich dann mit seinem Zerfallsprodukte im „radioaktiven Gleichgewicht".

Analoge Erscheinungen, wie beim Uran, zeigten sich nun auch bei anderen radioaktiven Stoffen, und so kamen Rutherford und Soddy zu der Vorstellung, daß alle radioaktiven Elemente solche seien, die sich in Umwandlung befänden. Die Radioaktivitätskonstante gibt dann den Bruchteil der in einer Sekunde sich umwandelnden Atome an. Sie hat sich als völlig unabhängig von äußeren Verhältnissen, insbesondere von der Temperatur erwiesen. Die Umwandlung der radioaktiven Stoffe kann also bisher durch keinerlei Mittel weder verzögert noch beschleunigt werden.

Die Atomzerfallstheorie brachte in erster Linie die Aufklärung für eine Beobachtung, die schon die Entdecker des Radiums bei ihren Versuchen, diesen Stoff durch Umkristallisieren vom Baryum zu trennen, gemacht hatten. Wenn man ein mehrere Wochen trocken aufbewahrtes Radiumsalz im Wasser löst, die Lösung eindampft und das Strahlungsvermögen des Rückstandes untersucht, so findet man die α-Strahlung auf etwa ein Viertel vermindert; die β- und γ-Strahlung ist völlig verschwunden. Im Laufe von etwa vier Wochen stellt sich dann nach dem oben erörterten Exponentialgesetz der ursprüngliche Zustand wieder ein. Man sieht, daß die äußere Erscheinung ganz analog derjenigen ist, die sich nach der Abtrennung des Uran-X beim Uran zeigt. In der Tat erfolgt auch beim Auflösen des Radiumsalzes in Wasser die Abtrennung eines radioaktiven Stoffes. Nur bedarf es in diesem Falle keiner weiteren Manipulationen, um diese Abtrennung zu bewirken, weil das Zerfallsprodukt des Radiums beim Auflösen des Salzes gasförmig entweicht. Man nennt diesen Stoff daher die „Radiumemanation". Sie hat eine Halbierungskonstante von 3,85 Tagen. In den trockenen Radiumsalzen bleibt dieses Gas okkludiert. Es sammelt sich darin also bis zum Eintritt des radioaktiven Gleichgewichts an. Beim Lösen des Salzes aber entweicht das in Wasser nur wenig lösliche Gas in die Atmosphäre. Auch durch Erhitzen des trockenen Salzes kann es ausgetrieben werden. Es ist chemisch indifferent wie die sogenannten Edelgase. Trotzdem es naturgemäß nur in äußerst geringen Mengen zugänglich ist, hat Ramsay es doch verflüssigen, seine Dampfdichte, Siedepunkt und andere physikalische Eigenschaften bestimmen können. Er hat ihm den Namen Niton zuerteilt. Das Atomgewicht ergab sich zu 222,4. Dieser Stoff sendet ebenso wie das Radium selbst nur α-Strahlen aus. Sammelt man das Niton in einem Glasgefäß, so bedecken sich die Gefäßwände sehr schnell mit einem festen, natürlich unsichtbaren, radioaktiven Stoff, dem Umwandlungsprodukte dieser Emanation. Es wird Radium-A genannt, ist gleichfalls ein α-Strahler und hat eine Halbierungskonstante von nur 3 Minuten. Sein Zerfallsprodukt, Radium-B, das nur schwache β-Strahlung zeigt, wandelt sich mit einer Halbierungskonstante von 27 Minuten in Radium-C um. Dieses liefert eine sehr kräftige α-, β- und γ-Strahlung und ist der einzige Träger der starken γ-Strahlung trockener Radiumpräparate. Es zerfällt in 19 Minuten zur Hälfte.

Aus der Schilderung dieser Umwandlungsprozesse ist zu entnehmen, daß man bei der Messung der Strahlenwirkung von Radiumemanation mittels des Elektroskopes auf ziemlich komplizierte Verhältnisse stoßen wird. Bringt man nämlich frische Emanation in den Ionisierungsraum, so wird sich zunächst nur die Strahlenwirkung des Nitons geltend machen. Alsbald aber beginnt die Strahlung schnell zu steigen, weil sich schon im Verlaufe von etwa 15 Minuten das Niton mit dem daraus entstehenden Radium-A ins Gleichgewicht setzt. Währenddessen aber tritt auch bereits sehr merklich die Bildung von dessen weiteren Zerfallsprodukten ein und

somit wird der transportierte Strom mehr und mehr ansteigen, bis sich auch Radium-B und -C mit der Emanation im radioaktiven Gleichgewicht befinden. Erst nach 3—4 Stunden tritt merkliche Konstanz ein und späterhin macht sich dann die geringe Abnahme bemerkbar, die durch den relativ langsamen Zerfall der Radiumemanation bedingt ist. Will man daher Radiumemanation quantitativ bestimmen, so empfiehlt es sich, den Eintritt des Gleichgewichts mit den schnellen Zerfallsprodukten abzuwarten.

Trotz der kurzen Lebensdauer dieser Zerfallsprodukte hat man ihre chemischen Eigenschaften doch ein wenig studieren können. Sie haben den Charakter von Metallen, lassen sich durch Mineralsäuren von den Gefäßwänden ablösen, aus den so erhaltenen Salzlösungen durch den elektrischen Strom wieder abscheiden und durch geeignete Fällungsmittel voneinander trennen. Wenn man die Emanation in einem geschlossenen Gefäß bis zum völligen Zerfall aufbewahrt hat, so findet man an den Gefäßwänden noch einen verhältnismäßig schwach aktiven Rückstand. Dieser rührt von den weiteren Zerfallsprodukten des Radium-C her.

Der Zerfall des Radium-C ist insofern eigenartig, als er in zweierlei Richtung verläuft. Ein gewisser Teil der Radium-C-Atome zerfällt unter α-Strahlung in das β-strahlende Radium-C_2 (Halbierungskonstante 1,4 Minuten), dessen weitere Umwandlungsprodukte noch unbekannt sind. Der andere Teil des Radium-C geht unter β-Strahlung über ein äußerst kurzlebiges Zwischenprodukt, Radium-C' (Halbierungskonstante 10^{-6} Sekunden), in das sehr schwach β-strahlende Radium-D über. Dieses hat nun eine verhältnismäßig lange Lebensdauer. Seine Halbierungskonstante beträgt etwa 16 Jahre. Seine Umwandlung führt über Radium-E (β-Strahlung, Halbwertsperiode 5 Tage) zum Radium-F. Dieses ist das letzte radioaktive Glied der Reihe. Es sendet α-Strahlen aus, zerfällt in 140 Tagen zur Hälfte und ist identisch mit dem oben erwähnten Polonium, das schon vor dem Radium von dem Ehepaar Curie in der Pechblende aufgefunden worden ist.

Neben den bisher besprochenen Umwandlungsprodukten des Radiums tritt noch ein anderes auf, dessen Entstehung die Erkenntnisse über das Wesen der Strahlungserscheinungen voraussehen ließen. Wir sahen, daß die α-Strahlen sich schon durch ihr magnetisches und elektrostatisches Verhalten als positiv geladene Heliumatome kennzeichneten. Ramsay und Soddy konnten denn auch experimentell nachweisen, daß die Radiumemanation in der Tat unter Bildung von Helium zerfällt. Später ist das Auftreten von Helium auch bei dem Zerfall anderer α-Strahler beobachtet worden und wurde besonders von Dewar auch quantitativ verfolgt. Wenn man Radiumemanation in ein äußerst dünnwandiges Glasröhrchen einschließt, dessen Wände die α-Strahlen noch zu durchdringen vermögen, so kann man das Auftreten des Heliums auch außerhalb des Röhrchens nachweisen. Auf diese Weise bewies Rutherford, daß die α-Partikeln tatsächlich aus Heliumatomen bestehen.

Wenn das Radium regelmäßig in α-Partikeln und Emanation zerfällt, so muß man seine Zerfallsperiode, die sich wegen ihrer langen Dauer der direkten Messung entzieht, durch Messung des einen oder anderen seiner Zerfallsprodukte berechnen können. Beides ist geschehen, und so ist man dahin gelangt, auch die Halbierungskonstante des Radiums annäherungsweise zu ermitteln. Sie beträgt etwa 1800 Jahre. Dieser Zeitraum ist im Vergleich zu den Zeitmaßen, mit denen die Geologie zu rechnen gewohnt ist, sehr klein. Es ist also klar, daß dieses Element seine Existenz in der Pechblende der sehr viel langsameren Umwandlung eines anderen radioaktiven Grundstoffs verdanken muß. Als solcher kommt nur das Uran in Betracht. Mit

diesem muß sich also das Radium und seine Zerfallsprodukte in den Uranerzen im radioaktiven Gleichgewicht befinden. Diese Konsequenz der Zerfallstheorie haben neuere Untersuchungen aufs glänzendste bestätigt. In allen Pechblenden ist das Verhältnis von Radium zu Uran völlig konstant. Es beträgt $3{,}33 . 10^{-7}$, das heißt auf 3 Kilo Uran kommt sehr angenähert 1 Milligramm Radium. Diese Zahl gestattet nun auch die Zerfallsperiode des Urans abzuschätzen. Denn wenn sich 1 g Uran mit $3{,}33 . 10^{-7}$ g Radium im Gleichgewicht befindet, die Halbierungskonstante des Radiums aber 1800 Jahre beträgt, so muß Uran in $\frac{1800 . 10^7}{3{,}33}$, also in $5{,}4 . 10^9$ Jahren zur Hälfte zerfallen. Würde dieser Zerfall direkt oder wenigstens nur über relativ kurzlebige Zwischenprodukte, wie Uran-X, zum Radium führen, so müßte er sich wegen der großen Empfindlichkeit der Meßmethoden unschwer experimentell nachweisen lassen. Das ist aber nicht der Fall, und daraus ergibt sich der Schluß, daß sich in der Zerfallsreihe, die vom Uran zum Radium führt, noch ein relativ langlebiger Zwischenkörper befinden muß.

Auch diese Forderung der Theorie hat sich bestätigt. In der Pechblende findet sich in konstantem Verhältnis zu Uran und Radium noch ein langlebiges, α-strahlendes Element, das dem Thorium chemisch so ähnlich ist, daß es bisher von ihm nicht getrennt werden konnte. Es hat von seinem Entdecker, Boltwood, den Namen Ionium erhalten. Seine Lebensdauer ließ sich bisher nur sehr roh schätzen, beträgt aber sicher mehrere zehntausend Jahre. Aus ihm entsteht, wie sich experimentell nachweisen ließ, das Radium.

Wir glauben nunmehr, die Zerfallsreihe des Urans ziemlich lückenlos zu kennen, nachdem es neuerdings noch gelungen ist nachzuweisen, daß das Uran selbst, das entgegen der Regel beim Atomzerfall nicht ein, sondern zwei α-Teilchen auszusenden schien, aus einem bisher untrennbaren Gemenge zweier Grundstoffe, Uran I und Uran II, besteht. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die beiden α-Strahlungen sich durch ihre Reichweite unterscheiden.

Einer kurzen Erörterung bedarf nur noch die Frage nach dem Endprodukt der Reihe. Was wird aus dem Radium-F, wenn es mit einer Halbierungskonstante von 140 Tagen zerfällt? Diese Frage ist zwar experimentell noch nicht gelöst worden, aber sie läßt sich doch theoretisch mit großer Wahrscheinlichkeit beantworten. Es ist anzunehmen, daß das letzte Umwandlungsprodukt des Urans nichts anderes ist als Blei. Zu dieser Annahme führt zunächst eine Überlegung, die von der Tatsache ausgeht, daß in der Uranzerfallsreihe sich acht α-strahlende Elemente befinden. Da das Atomgewicht des Heliums gleich 4 ist, das Atomgewicht des Urans aber rund 239, so sollte das Zerfallsprodukt des Radium-F ein Atomgewicht haben, das sich zu $239 - 8 \cdot 4 = 207$ berechnet. Das aber ist das Atomgewicht des Bleis. Nun sind in der Tat alle Pechblenden bleihaltig. Kann man schon darin eine Bestätigung der Hypothese erblicken, so noch mehr in dem Umstande, daß diejenigen Pechblenden, bei denen man aus geologischen Gründen ein besonders hohes Alter anzunehmen hat, auch einen auffallend hohen Bleigehalt zeigen. Hingegen sind sekundäre Uranerze, die sich erst in jüngeren Zeiten an ihrem Fundorte abgelagert haben, wie Uranglimmer, Karnotit u. a. m., fast bleifrei.

In der folgenden Tabelle I sind die Umwandlungsprodukte des Urans mit ihren wichtigsten Merkmalen verzeichnet. Ein kürzlich nachgewiesenes Produkt, Uran Y, dessen Stellung in der Reihe noch unsicher ist, ist nicht aufgenommen.

Tabelle 1

Name	Halbierungs-konstante	Strahlenart
Uran I	5,4 · 10^9 Jahre	α
↓ Uran-X_1	24,6 Tage	β
↓ Uran-X_2	1,15 Min.	β, γ
↓ Uran II	10^6 Jahre?	α
↓ Ionium	10^5 Jahre?	α
↓ Radium	1760 Jahre	α
↓ Niton	3,85 Tage	α
↓ Radium-A	3 Min.	α
↓ Radium-B	26,7 Min.	β
↓ Radium-C_1	19,5 Min.	α, β, γ
↘ Radium-C_2 → ?	1,4 Min.	β
↓ Radium-C′	10^{-6} Sek.	α
↓ Radium-D	16 Jahre	β
↓ Radium-E	5 Tage	β
↓ Radium-F	140 Tage	α
↓ Blei?	—	—

Schon sehr bald nach der Entdeckung der Radioaktivität des Urans fand man, daß unter allen bis dahin bekannten Elementen nur das Thorium mit dem erst genannten Grundstoffe die Eigenschaft teilte, Strahlen auszusenden. Die Untersuchung des Elementes und der Mineralien, in denen es sich findet, zeigte, daß sich vom Thorium, ähnlich wie vom Uran, eine Reihe radioaktiver Elemente ableitet. Beide Reihen zeigen in ihrem Verlaufe recht auffallende Analogien. Besonderes Interesse beanspruchen diejenigen Glieder der Thoriumfamilie, die ohne allzu kurzlebig zu sein, doch andererseits genügend schnell zerfallen, um starke Strahlenwirkungen hervorzurufen. Sie sind besonders durch die Untersuchungen von Hahn bekannt und der praktischen Verwendung zugänglich gemacht worden.

Das Thorium, ein früher nur schwer zugängliches Element, wird seit etwa zwei Jahrzehnten für die Zwecke der Gasglühlichtindustrie in großen Mengen aus dem Monazitsand gewonnen, in dem es sich zu einigen Prozenten vorfindet. Die Hauptbestandteile dieses Minerals bilden seltene Erden, wie Cer, Didym, Lanthan. In sehr geringer Menge ist stets auch Uran darin enthalten. Das Thorium sendet α-Strahlen aus. Seine Lebensdauer übertrifft diejenige des Urans noch etwa um das sechsfache. Es wandelt sich in das strahlenlose Mesothorium I um, dessen Halbierungskonstante 5,5 Jahre beträgt. Diesem folgt das Mesothorium II, das in 6,2 Stunden zur Hälfte zerfällt und kräftige β- und γ-Strahlung zeigt. Da sich wegen der relativ kurzen

Lebensdauer des letzteren Elementes dieses mit seinem Vorgänger schnell ins radioaktive Gleichgewicht setzt, so sendet also ein Mesothoriumpräparat reichlich β- und γ-Strahlen aus. Das Mesothorium läßt sich freilich aus den Rückständen der Monazitverarbeitung nur vermischt mit Radium gewinnen, weil es diesem in allen chemischen Eigenschaften völlig gleicht und infolge des schon erwähnten Urangehaltes des Monazits dieser auch radiumhaltig sein muß. Etwa ein Fünftel von der γ-Strahlung, die Mesothoriumpräparate aufweisen, rührt von Radium her. Dieser Teil der Strahlung bleibt natürlich praktisch unverändert, während der übrige Teil mit der dem Mesothorium I eigenen Zerfallsgeschwindigkeit abklingt. Das trifft allerdings für frisch bereitete Mesothoriumpräparate nicht zu; vielmehr steigt deren γ-Strahlungsvermögen in den ersten anderthalb Jahren beträchtlich an. Diese Erscheinung erklärt sich aus der Bildung der weiteren Zerfallsprodukte. Aus dem Mesothorium II entsteht nämlich zunächst das Radiothorium, dessen Bildung entsprechend seiner Halbierungskonstante von 2 Jahren langsam vor sich geht. Dieser Stoff ist ein α-Strahler und geht in das gleichfalls α-strahlende Thorium-X über, ein Element, das chemisch dem Radium und Mesothorium I gleicht, in 3,6 Tagen zur Hälfte umgewandelt wird und dabei die Thoriumemanation liefert. Sie ist, wie das Niton, ein inertes Gas. Ihre Halbierungskonstante beträgt nur 54 Sekunden und auch ihr nächstes Zerfallsprodukt, Thorium-A hat eine äußerst geringe Lebensdauer (Halbierungskonstante 0,14 Sekunden). Diese beiden kurzlebigen Metabole senden α-Strahlen aus. Ihnen folgt das β-strahlende Thorium-B, das in 10,6 Stunden zur Hälfte abklingt, und ferner Thorium-C_1 (Halbierungskonstante 60 Minuten), welches, ähnlich dem Radium-C_1, einen zwiespältigen Zerfall zeigt. Ein Teil zerfällt unter Aussendung von β-Strahlen in das α-strahlende Thorium-C_2, dessen Lebensdauer nur den billionten Teil einer Sekunde betragen dürfte, während der andere Teil des Thorium-C_1 unter Emission von α-Partikeln das stark β- und γ-strahlende Thorium-D (Halbierungs-Konstante 3,1 Minute) bildet. Damit ist unsere bisherige Kenntnis an Elementen der Thoriumreihe erschöpft. Man ersieht aus der Liste, daß sich an deren Ende ein γ-Strahler befindet. Da nun aber von den auf das Mesothorium folgenden Elementen das nächste, das Radiothorium, die weitaus geringste Bildungsgeschwindigkeit hat, so ist es klar, daß die Veränderung im γ-Strahlungsvermögen der Mesothoriumpräparate im wesentlichen nur von der Entstehung des Radiothoriums und der Abklingung des Mesothoriums abhängen wird, wenn auch die γ-Strahlung selbst von zwei kurzlebigen Metabolen, dem Mesothorium II und dem Thorium-D, herrührt. Erst wenn zwischen Mesothorium I und Radiothorium radioaktives Gleichgewicht eingetreten ist, wird das Strahlungsvermögen mit der dem Mesothorium I eigenen Radioaktivitätskonstante abnehmen.

In Tabelle II sind die Elemente der Thoriumfamilie zusammengestellt. (Siehe folgende Seite oben.)

Neben den oben behandelten Uranabkömmlingen findet sich in den Pechblenden noch eine Anzahl von radioaktiven Stoffen, die sich von dem von Debierne entdeckten Actinium ableiten. Ihre Aktivität macht nur einen geringen Bruchteil der Gesamtaktivität dieser Mineralien aus, doch scheint dieser Anteil völlig konstant zu sein. Darauf gründet sich die Vermutung, daß auch das Aktinium mit dem Uran in einem genetischen Zusammenhang steht, und zwar in der Weise, daß, ähnlich wie das Radium-C_2, neben dem Radium-C' aus dem Radium-C_1 in relativ kleiner Menge entsteht, so auch die Aktiniumfamilie an irgend einer Stelle des Uranstammbaumes als Seitenlinie abzweigt. An welcher Stelle das aber geschieht, ist noch völlig ungewiß. Das Aktinium steht in seinen chemischen Eigenschaften dem Lanthan sehr

Tabelle II

Name	Halbierungs-konstante	Strahlenart
Thorium	$3 \cdot 10^{10}$ Jahre	α
Mesothorium I	5,5 Jahre	—
Mesothorium II	6,2 Stdn.	β, γ
Radiothorium	2 Jahre	α
Thorium-X	3,6 Tage	α
Thoriumemanation	54 Sek.	α
Thorium-A	0,14 Sek.	α
Thorium-B	10,6 Stdn.	β
Thorium-C	60 Min.	α, β
↘ Thorium C_2 → ?	10^{-11} Sek.	α
Thorium-D → ?	3,1 Min.	β, γ

nahe. Es ist bisher nicht gelungen, es völlig zu isolieren. Nach neueren Untersuchungen der Frau Curie soll die Halbwertsperiode etwa 30 Jahre betragen.

Ein Strahlungsvermögen des Aktiniums selbst ist bisher noch nicht nachgewiesen, wohl aber kennt man eine Reihe von Umwandlungsprodukten von hoher Aktivität. Sie sind in der unten folgenden Tabelle verzeichnet. Von ihnen interessiert am meisten die Aktiniumemanation, die durch ihre außerordentlich kurze Lebensdauer von den Emanationen des Radiums und Thoriums sich charakteristisch unterscheidet. Ihre Halbwertsperiode beträgt nur 3,9 Sekunden.

Tabelle III

Name	Halbierungs-konstante	Strahlenart
Aktinium	30 (?) Jahre	?
Radioaktinium	19,5 Tage	α, β
Aktinium-X	11,6 Tage	α
Akt.-Emanation	3,9 Sek.	α
Aktinium-A	$2 \cdot 10^{-3}$ Sek.	α
Aktinium B	36 Min.	β
Aktinium C	2,15 Min.	α
Aktinium D	4,7 Min.	β, γ

Die bisher bekannten radioaktiven Stoffe finden sich, wie wir gesehen haben, nur in den Uran- und Thoriummineralien angesammelt vor. Die Zerfallstheorie gibt dafür eine ausreichende Erklärung, indem sie zeigt, daß alle anderen radioaktiven Stoffe sich von diesen beiden, durch ihre lange Lebensdauer ausgezeichneten Elementen ableiten. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß auch an zwei anderen, längst bekannten Elementen, dem Kalium und Rubidium, ein schwaches β-Strahlungsvermögen festgestellt worden ist. Indessen ist dieses eigenartige Verhalten der beiden genannten Alkalimetalle theoretisch noch völlig dunkel. Im übrigen aber ist unsere Kenntnis der radioaktiven Stoffe auf die oben angeführten Familien beschränkt. Trotzdem ist die Verbreitung der radioaktiven Stoffe auf unserer Erde weit größer, als man bei der Seltenheit des Vorkommens ergiebiger Uran- und Thoriumerzlagerstätten annehmen sollte. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Methoden zum Nachweis dieser Stoffe, gelingt es in der Tat fast überall in unserer Atmosphäre, im Erdboden und den Gewässern Spuren von ihnen aufzufinden.

Daß ein geladenes Elektroskop an der Luft allmählich seine Ladung verliert, ist längst bekannt. Aber die Erklärung dieser Erscheinung verdanken wir erst der Entdeckung der Radioaktivität. Elster und Geitel wiesen nämlich nach, daß die atmosphärische Luft durch einen geringen Gehalt an Thorium- und Radiumemanation ständig ionisiert wird. Sie spannten einen Draht von beträchtlicher Länge in freier Luft aus und luden ihn auf ein hohes negatives Potential auf. Dadurch bewirkten sie, daß sich die Zerfallsprodukte der Emanation auf dem Draht ansammelten. Der Draht erweist sich dann am Elektroskop beträchtlich aktiv. Die Aktivität klingt aber mit der Halbwertsperiode des Radium-C ab, ein Beweis, daß sich Radiumemanation in der atmosphärischen Luft befindet. Läßt man den Draht längere Zeit in der freien Luft ausgespannt, so sammeln sich auch die langlebigeren Zerfallsprodukte der Thoriumemanation darauf an. Nachdem dann das Radium-C abgeklungen ist, lassen sich auch die Thoriumzerfallsprodukte auf dem Draht am Elektroskop nachweisen und durch ihre Radioaktivitätskonstante charakterisieren. Der Gehalt der atmosphärischen Luft an radioaktiven Bestandteilen hängt von örtlichen wie von meteorologischen Verhältnissen ab.

Als Quelle der in der Luft enthaltenen Emanationen dient der Gehalt des Erdbodens an Uran und Thorium und deren Zerfallsprodukten. Dieser ist natürlich im allgemeinen sehr gering. Tonboden sind gegenüber dichteren Gesteinen durch eine verhältnismäßig hohe Aktivität ausgezeichnet. Besonders reich an Radium sind vielfach vulkanische Ablagerungen. So zeigt Ackererde von Capri etwa $^1/_{1000}$ der Aktivität der Pechblende, und der „Fango", der sich aus heißen Quellen in Battaglia ablagert, kommt ihr gleich. Strutt hat durch zahlreiche Untersuchungen der verbreitetsten Gesteine ermittelt, daß in einem Kubikmeter der Erdkruste etwa $8 \cdot 10^{-6}$ g Radium im Mittel enthalten sein dürften, in 100 Kubikmetern also etwa ein Milligramm. Diese Menge ist so beträchtlich, daß sie im Wärmehaushalt unserer Erde wegen der ständigen Wärmeerzeugung durch die radioaktiven Stoffe eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt. Denn sie liefert einen erheblichen Teil der von unserem Weltkörper in den Weltenraum ausgestrahlten Wärme nach.

Die Quellwässer führen die in den Poren des Erdbodens angesammelte Emanation mit sich und geben sie an die Luft ab. Einige Quellwässer sind besonders reich an Emanation. Der Gehalt der Quellen an Thoriumemanation ist wegen der kurzen Lebensdauer dieser Emanation zwar qualitativ leicht nachzuweisen, aber quantitativ schwer zu bestimmen. Um so gründlicher ist der Gehalt hoch aktiver Quellwässer

an Radiumemanation studiert worden. Näheres hierüber findet man in den Kapiteln über Geologie und Chemie der Quellen.

3. Die Meßmethoden.

Die quantitative Bestimmung radioaktiver Stoffe oder ihres Strahlungsvermögens erfolgt ausschließlich mittelst elektrometrischer Methoden. Eine für diesen Zweck sehr geeignete Apparatur ist oben bereits skizziert worden. Es bleibt also hier nur noch zu besprechen, wie man sich dieser Apparatur zur Messung der wichtigsten radioaktiven Stoffe bedient.

Wird das Elektroskop aufgeladen, so bleiben die Blättchen nicht dauernd unverändert stehen, fallen vielmehr infolge von unvermeidlichen Isolationsmängeln, ferner auch, weil auf unserer Erde überall Spuren von radioaktiven Stoffen vorhanden sind, sehr langsam zusammen. Die in der Zeiteinheit angezeigte Voltabnahme, die von örtlichen Verhältnissen abhängt, nennt man den „Normalabfall" oder „Leerabfall" des Instrumentes. Er ist vor jeder Messung zu kontrollieren. Nähern wir dem Ionisationsraum ein in einer verschlossenen, mit einem Bleimantel umgebenen Kapsel befindliches Radiumpräparat, so durchdringen γ-Strahlen die Wände des Metallzylinders, die den Ionisationsraum abschließen; sie ionisieren die in diesem befindliche Luft und bewirken demgemäß eine schnellere Entladung des Elektroskopes.

Die Differenz zwischen dem Normalabfall und dem unter der Einwirkung der Strahlung in der Zeiteinheit hervorgerufenen Voltabfall des Meßinstrumentes ist ein Maß für die γ-Strahlung des Radiumpräparates, freilich kein absolutes. Es kommt ja nur derjenige Teil der Strahlung zur Messung, der durch den Ionisationsraum hindurchgeht, und nur insoweit, als er daselbst von der Luft absorbiert wird. Vergleichen wir aber zwei Präparate, indem wir eins nach dem anderen an genau dieselbe Stelle bringen, so können wir aus dem Sättigungsstrom entnehmen, wie groß das Verhältnis des Strahlungsvermögens beider ist. Das ist das Prinzip der γ-Strahlenmessung. Man kann es benutzen, um den Gehalt stärkerer Radiumpräparate quantitativ zu ermitteln, wenn man als Vergleichspräparat einen Standard benutzt, dessen Radiumgehalt genau bekannt ist. Ein solcher Standard ist durch möglichst sorgfältige Reindarstellung von wasserfreiem Radiumchlorid im Laboratorium der Frau Curie und im Wiener Radiuminstitut, und durch Vergleichung dieser Präparate geschaffen und festgelegt worden.

Wie wir oben sahen, sendet Radium an sich gar keine γ-Strahlen aus. Wenn aber ein Radiumpräparat sich vier Wochen lang in einem gut geschlossenen Gefäß befunden hat, so ist es stets mit seinen kurzlebigen Zerfallsprodukten, insbesondere aber mit dem γ-strahlenden Radium-C im Gleichgewicht. Man kann also ein solches „gereiftes" Radiumpräparat durch Vergleich mit einem Standardpräparat nach der γ-Strahlenmethode auf seinen Radiumgehalt prüfen. Ob aber ein Präparat „gereift" ist, erkennt man daran, daß ein solches sein Strahlungsvermögen im Verlaufe mehrerer Tage nicht mehr merklich ändert.

Voraussetzung bei der Anwendung dieser Meßmethode ist freilich, daß das zu untersuchende Präparat außer dem Radium und seinen Zerfallsprodukten nicht etwa eine andere γ-strahlende Substanz enthält. Denn die Methode gibt ja nur an, welchem Radiumgehalt die beobachtete γ-Strahlung entspricht. So ist es denn auch üblich, das Strahlungsvermögen von Mesothorium- und Radiothoriumpräparaten

in Radiumeinheiten auszudrücken. Als Einheit sollte man sich hierbei rationellerweise nur des Radiumelementes bedienen wie es in der Wissenschaft üblich ist. Aus geschäftlichen Interessen, um zu scheinbar höheren Werten zu gelangen, hat sich der Handelsbrauch herausgebildet, als Einheit das Radiumbromid, neuerdings meist das kristallwasserhaltige Radiumbromid $RaBr_2 + 2H_2O$ zu wählen.

Zur Messung schwacher radioaktiver Präparate verwendet man die so viel wirksamere α-Strahlung. Da ja die Metallwände des Ionisationsraumes keine α-Strahlung hindurch lassen, so muß man, um diese zu messen, das offene Präparat in das Innere des Ionisationsraumes hineinbringen. Zu diesem Zwecke erhält dieser, falls es sich um die Messung fester Stoffe handelt, einen beweglichen Boden. Soll aber die in einer Lösung enthaltene Emanation gemessen werden, so verwendet man Kannen, auf die ein Deckel aufgesetzt werden kann, durch den der isolierte und mit dem Elektroskop verbundene Metallstab hindurchgeführt ist.

Betrachten wir zunächst die Messung einer festen Substanz, etwa eines getrockneten, radioaktiven Schlammes, Quellsinters oder dgl. Wenn wir diese auf dem Boden des Ionisationsraumes in einer Schichtdicke von etwa einem Millimeter ausbreiten, so gehen von allen Stellen der Substanz sowohl α- wie auch β- und γ-Strahlen aus. Da aber letztere beiden in ihrer Ionisationswirkung gegenüber der α-Strahlung weit zurückstehen, so kommen sie hier nicht sehr wesentlich in Betracht. Aber auch die α-Strahlen selber kommen nicht zur vollen Wirkung, da die aus den tieferen Schichten stammenden erst die darüberliegenden Schichten durchdringen müssen und hierbei ganz oder zum Teil absorbiert werden. Wollen wir also Stoffe verschiedener Qualität vergleichen, so müssen wir eine so feine Verteilung erzielen, daß wir die Absorption vernachlässigen und das gemessene Ionisationsvermögen der angewandten Gewichtsmenge proportional setzen dürfen. Auf diese Weise läßt sich dann durch Vergleich mit geeigneten Standardsubstanzen der Radiumgehalt solcher Massen mit einiger Annäherung ermitteln.

Ein anderer Weg, der besonders dann unbedenklich gangbar ist, wenn die zu untersuchende Substanz keine oder unerhebliche β- und γ-Strahlung zeigt, ist der, daß man die Schichtdicke so wählt, daß alle aus dem Inneren kommende α-Strahlung durch die oberen Schichten völlig absorbiert wird. Auch dann kann man offenbar mit geeigneten Standards brauchbare Meßresultate erzielen.

Von weit größerer praktischer Bedeutung ist die α-Strahlenmessung zur Ermittelung des Gehalts einer Lösung an Radium oder Radiumemanation. Bringen wir von letzterer ein Quantum in den Ionisationsraum, so wird sie sich in diesem durch Diffusion überall gleichmäßig verteilen. So oft wir den Versuch wiederholen, werden wir immer die nämliche Verteilung erzielen und infolgedessen auch den nämlichen Aktivitätswert erhalten. Darauf beruht die Exaktheit der Methode.

Reine Emanation sendet nur α-Strahlen aus. Im Augenblick des Einfüllens der Emanation würden wir nur diese messen. Aber wie wir schon sahen, entstehen sehr bald Zerfallsprodukte, Radium A, B und C. Diese ionisieren nun ebenfalls den Raum und überlagern sich in ihrer Wirkung der der reinen Emanation. Wir werden also immer ansteigende Werte erhalten. Wie früher schon betont ist, erreicht diese Veränderlichkeit ein Ende nach etwa drei Stunden, nach welcher Zeit dann alle vier Produkte, Emanation, Radium A, B und C im Gleichgewicht zugegen sind. Diesen Wert allein können wir mit einiger Sicherheit messen, während alle nach kürzerer Zeit vorgenommenen Messungen nur Näherungswerte darstellen. Man hat z. B. vorgeschlagen, die Emanationswirkung gleich nach deren Einführung in die Kanne zu messen, die Kanne alsbald auszuspülen und die Wirkung der an den Gefäßwänden

haftenden Zerfallsprodukte zurückzumessen und in Abzug zu bringen. Wenn man aber berücksichtigt, daß Radium A bereits in drei Minuten zur Hälfte zerfällt, so sieht man ohne weiteres ein, daß man auf diese Weise nicht zu sehr exakten Resultaten gelangen kann. Freilich ist es nötig, die Resultate solcher Messungen entweder in absoluten Maßen anzugeben, von denen später noch die Rede sein wird, oder aber die Meßmethode selbst mitzuteilen.

Praktisch handelt es sich in der Regel darum, den Gehalt einer Lösung an Emanation, z. B. in Mineralquellen, zu messen. Man bringt dann eine gemessene Menge davon in die Meßkanne, nachdem man selbstverständlich deren Normalabfall bestimmt hat. Um die Emanation zwischen Wasser und Luftraum ins Gleichgewicht zu setzen, schüttelt man mit aufgesetztem Gummistopfen, der wegen des Absorptionsvermögens von Gummi für Emanation zweckmäßig mit Staniol zu belegen ist, eine Minute lang kräftig durch und läßt nun drei Stunden stehen. Hiernach setzt man das Elektroskop auf und mißt den Abfall. Wenn das Volumen der Lösung gegenüber demjenigen der Meßkanne nicht zu vernachlässigen ist, so muß man für den in der Lösung verbleibenden und daher unwirksamen Anteil der Emanation eine Korrektur anbringen. Dem beobachteten Wirkungswert A ist dann der nach der Formel

$$A . \alpha . \frac{W}{K - W}$$

zu berechnende Korrektionsfaktor hinzuzufügen, in welchem W das Volumen der Lösung, K das Volumen der Kanne und α den Verteilungskoeffizienten der Radiumemanation zwischen Wasser und Luft bedeutet. Bei 20° beträgt letzterer Wert 0,246.

Nun ist aber bei diesen Messungen ferner zu berücksichtigen, daß die Meßresultate recht erheblich von der Form des Ionisationsraumes abweichen. Denn ein Teil der Strahlung wird durch die Gefäßwände absorbiert und erzeugt also keine Gasionen. Durch komplizierte Formeln kann man zwar diesen Fehler der Messung ausgleichen. Bequemer und zuverlässiger ist es aber, die Messung auf eine absolute Maßeinheit zurückzuführen, auf die der Meßapparat zu eichen ist.

Der abgelesene **Voltabfall** in der Zeiteinheit gibt nämlich an sich noch gar kein brauchbares Maß ab, weil ja die Wirkung der gleichen Strahlenquelle einen um so höheren Voltabfall zeitigt, je kleiner die **Kapazität** des Apparates ist. Erst die Einbeziehung dieses Wertes in die Rechnung, also die Feststellung des Wirkungswertes der Strahlenquelle in **elektrostatischen Einheiten** gibt ein brauchbares Maß ab. Bei der Untersuchung von Quellen auf Emanationsgehalt hat man nach dem Vorschlage von **Mache** vielfach, um unbequem kleine Werte zu vermeiden, den **einem Liter** Quellwasser entsprechenden Wert mit 1000 multipliziert und bezeichnet dieses Maß als **Macheeinheit**. Indessen ergibt sich aus den Vorausgehenden, daß auch die Angabe in Macheeinheiten immer noch mit manchen Unsicherheiten behaftet ist, sofern nicht genaue Angaben über die Form des Meßgefäßes, die angebrachten Korrekturen und darüber, ob die Messung die reine Emanation oder diese mit ihren Zerfallprodukten betrifft, hinzugefügt sind.

Von dieser Unsicherheit völlig unabhängig ist die Angabe des Emanationsgehaltes einer Quelle in „Curie". Diese international vereinbarte Einheit ist diejenige Emanationsmenge, die mit **einem Gramm Radium** im Gleichgewicht steht. Da diese Einheit aber für die meisten praktischen Zwecke zu groß sein würde, kommt für diese hauptsächlich das Mikrocurie = $^1/_{1000000}$ Curie in Betracht. Da es nur dem Fachmann auf dem Gebiete radioaktiver Messungen genügend sicher gelingen dürfte, Apparaturen mit ganz kleinen, aber genau bekannten Emanations-

mengen zu eichen, so ist danach hinzustreben, daß in Zukunft die Fabrikanten der Meßapparate solche Eichungen vornehmen, damit die Unsicherheit in den Angaben über den Emanationsgehalt von Heilquellen beseitigt wird.

Daß die für die Emanationsmessung geschilderte Methode natürlich auch zum Messen schwacher Radiumlösungen benutzt werden kann, wird ohne weiteres einleuchten. Da ja Emanation und Radium, wenigstens bei einem gereiften Präparat, in einem unabänderlichen Verhältnis stehen, so ist es klar, daß man aus der Wirkung der von einer Radiumlösung gelieferten Emanation auf den Radiumgehalt schließen kann. Man muß nur, wenn nicht etwa die zu messende Lösung mindestens vier Wochen unter Verschluß gestanden hat, die Lösung durch Auskochen von Emanation befreien und dann eine gewisse Zeit verschlossen aufbewahren. Es ist keineswegs erforderlich zu warten, bis wieder Gleichgewicht eingetreten ist, weil ja die Nachbildung sich nach einem streng geregelten Gesetz vollzieht. Nach 3,8 Tagen ist die Hälfte der Gleichgewichtsmenge an Emanation gebildet, nach 2 Tagen $^3/_{10}$, nach 1 Tag $^1/_6$. Man hat also die gefundenen Werte je nach der seit dem Auskochen der Lösung bis zur Messung verflossenen Zeit entsprechend zu multiplizieren.

Sachregister.

B.

F.

G.

H.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

T.

X.

Z.

Druck von Leonhard Simion Nf., Berlin W 57



Der Arzt!

Neurologie, Einführung. Dr. Th. Becker. [illegible]

Ohrenheilkunde, Lehrbuch. Prof. L. Jacobson und Dr. [illegible] Auflage. [illegible] Abbild. auf [illegible] Tafeln. [illegible]

Pathologie, [illegible] Prof. [illegible] Vierte, vollständig neubearbeitete Auflage. Mit [illegible] Abbild. u. [illegible] Tafeln in Farbendruck u. [illegible] [illegible]

Physik, Grundriss für Mediziner. [illegible] [illegible] Abbildungen. [illegible] Auflage. [illegible]

Physikalisches Praktikum des Nichtphysikers, Dr. [illegible] Zweite, verbesserte Auflage. [illegible]

Physikalische Therapie, [illegible] Abbildungen. [illegible]

Physiologie, Allgemeine. Lehrbuch. [illegible] Abbildungen. [illegible]

Praktiker, Der. [illegible] für ärztliche Praxis. Dr. [illegible] [illegible]

Procto-Sigmoskopie, Prof. [illegible] Abbildungen [illegible] farbige Tafelabbildungen. [illegible]

Psychiatrie, Einführung. Dr. Th. Becker. [illegible] Auflage. [illegible] — Grundriss. [illegible] Prof. [illegible] [illegible] Auflage. Mit einem Bildnis des Verfassers. [illegible]

Salvarsanbehandlung, Technik der. Prof. Dr. [illegible] Mit einem Vorwort von [illegible] Prof. [illegible] Mit [illegible] Abbildungen. [illegible]

Salvarsantherapie, Zwei Jahre. [illegible] Sonderabdruck aus der Zeitschrift für Chemotherapie. [illegible]

Säuglingskrankenhaus, Das kommunale und die [illegible] [illegible] Dr. [illegible] Direktor des [illegible] Mit [illegible] [illegible]

Säugling, Krankheiten des. Lehrbuch. Dr. [illegible] [illegible] Abbild. [illegible]

Soziale Medizin, Vorlesungen. Prof. Th. [illegible] [illegible]

Tropenhygiene, Prof. Dr. [illegible] Abbildungen [illegible] farbige Tafeln. [illegible]

Die Vorschriften über die staatliche Prüfung der Krankenpflegepersonen [illegible] Zweite, [illegible] Auflage. [illegible] [illegible]

Wasseranwendungen, Massage und [illegible] Technik [illegible] [illegible]

Wundinfektionskrankheiten, [illegible]

Zimmergymnastik ohne Geräte, [illegible] Prof. Dr. [illegible] Auflage. Mit [illegible] Abbildungen. [illegible]

Zoologisches Taschenbuch, [illegible] Auflage von Prof. [illegible] [illegible] Abbildungen. [illegible]

